

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
ALS ERGÄNZUNG ZU IHREN „VERHANDLUNGEN“
UNTER DER REDAKTION VON

KARL SCHEEL

ACHTZEHNTER BAND

Mit 99 Textfiguren und 2 Tafeln

(Ausgegeben September—Oktober 1923)

FRIEDR. VIEWEG & SOHN UND JULIUS SPRINGER
AKT.-GES., BRAUNSCHWEIG BERLIN

1923

ALLE RECHTE,
NAMENTLICH DAS RECHT DER ÜBERSETZUNG IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.

Inhalt.

	Seite
Otto Oldenberg, Ultraviolette Resonanzspektren des Joddampfes. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1923)	1
Walther Meissner, Der Einfluß von Anfangsdruck und Vorkühltemperatur bei der Verflüssigung des Wasserstoffs. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juli 1923)	12
K. Försterling und G. Hansen, Zeemaneffekt der roten und blauen Wasserstofflinie. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juli 1923) . .	26
Stjepan Mohorovičić, Äther, Materie, Gravitation und Relativitätstheorie. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1923)	34
F. A. Henglein, Dampfdrucke und Kristallgitter der Halogenwasserstoffe. (Eingegangen am 31. Juli 1923)	64
B. Aulenkamp, Über den normalen Kathodenfall und die lichtelektrische Empfindlichkeit einiger Metallsulfide und Metalloxyde. (Eingegangen am 6. August 1923)	70
H. Mark und M. Polanyi, Die Gitterstruktur, Gleitrichtungen und Gleitebenen des weißen Zinns. (Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.) Mit sieben Abbildungen und einer Tafel. (Eingegangen am 1. Juli 1923)	75
G. Szivessy, Zur Kenntnis der Dispersion der magnetischen Doppelbrechung. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 29. Juli 1923)	97
Gustav Mie, Echte optische Resonanz bei Röntgenstrahlen. (II. Mitteilung.) (Eingegangen am 11. August 1923)	105
Arthur Schleede, Über das Phosphoreszenzzentrum. (Eingegangen am 13. August 1923)	109
E. v. Angerer, Versuche zur Erzeugung der Funkenspektren von Lithium. (Eingegangen am 14. August 1923)	113
N. v. Raschevsky, Lorentzkontraktion und Paschskyprinzip. (Eingegangen am 14. August 1923)	120
Albert Driesen, Der Einfluß einiger Abbildungsfehler eines Mikroskopobjektivs auf die Abbildung eines Beugungsgitters. Mit 16 Abbildungen und einer Tafel. (Eingegangen am 20. Juni 1923)	131
Walter Grottrian, Die Absorptionsspektren einiger Metalldämpfe. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juni 1923)	169
P. Ludewig und F. Reuther, Untersuchung der durch Radiumstrahlen hervorgebrachten Farbänderung von Kristallen mit Hilfe des Ostwaldschen Farbmeßverfahrens. Mit elf Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1923)	183
B. Gudden und R. Pohl, Zur lichtelektrischen Leitfähigkeit des Zinnobers. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1923)	199
D. Coster, Y. Nishina und S. Werner, Röntgenspektroskopie. Über die Absorptionsspektren in der L-Serie der Elemente La (57) bis Hf (72). (Eingegangen am 13. August 1923)	207

E. Podszus, Zur Strahlung des Auerstrumpfes. (Eingegangen am 19. August 1923)	212
Adalbert Bokowski, Anmerkungen zur Erklärung der „Effekte erster und zweiter Ordnung“ in der Einsteinschen Gravitationstheorie. (Eingegangen am 20. August 1923)	217
Iris Runge, Über einen Weg zur Integration der Wärmeleitungsgleichung für stromgeheizte strahlende Drähte. (Eingegangen am 24. August 1923)	228
Fritz Weigert, Zur Photochemie der photographischen Trockenplatte. II. (Eingegangen am 14. August 1923)	232
Berichtigungen	238
Walther Gerlach und Fritz Gromann, Das Elektronenaffinitätsspektrum des Jodatoms. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1923)	239
H. Sponer, Über freie Weglängen langsamer Elektronen in Edelgasen. Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juli 1923)	249
R. Minkowski, Über die freie Weglänge langsamer Elektronen in Hg- und Cd-Dampf. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juli 1923)	258
G. Michel und A. Kussmann, Über das Absorptionsvermögen geschwärzter Flächen bei Zimmertemperatur. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1923)	263
W. Pauli jr., Über das thermische Gleichgewicht zwischen Strahlung und freien Elektronen. (Eingegangen am 9. August 1923)	272
Otto Halpern, Über den Einfluß gekreuzter elektrischer und magnetischer Felder auf das Wasserstoffspektrum. (Eingegangen am 13. August 1923)	287
L. Myssowsky, Über den Zusammenhang zwischen den Energien der α -Teilchen und den Atomnummern der Elemente. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1923)	304
G. Hertz, Über die Anregungs- und Ionisierungsspannungen von Neon und Argon und ihren Zusammenhang mit den Spektren dieser Gase. Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1923)	307
Antonio Carrelli und Peter Pringsheim, Über die Photolumineszenz von Farbstoffen in zähen Lösungsmitteln. (Eingegangen am 22. August 1923)	317
Richard Becker, Über die thermische Ionisierung von Gasen und die ihr zugrunde liegenden Elementarprozesse. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 10. August 1923)	325
Otto Halpern, Eine Anwendung der Adiabatenhypothese auf das Orthoheliummodell. (Eingegangen am 13. August 1923)	344
Otto Halpern, Zur Quantentheorie des normalen Zeemaneffektes. (Eingegangen am 13. August 1923)	352
Gustav Kettmann, Über die Intensität von Röntgenspektrallinien bei höheren Spannungen. Mit elf Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1923)	359
L. Strum, Über die Abhängigkeit der Intensität der Spektrallinien vom Gasdruck. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 16. August 1923)	372
L. Vegard, Die Struktur der Kristalle von NaBrO_3 und NaClO_3 . (Eingegangen am 18. August 1923)	379
Autorenregister	382

Ultraviolette Resonanzspektren des Joddampfes.

Von **Otto Oldenberg** in Göttingen.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1923.)

I. Die Resonanz-Linienserie.

Die Quantentheorie der Bandenspektren gibt Rechenschaft von den Resonanz-Linienserien, die Wood¹⁾ im sichtbaren Fluoreszenzspektrum des Joddampfes entdeckte. Lenz²⁾ stellte diese Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie fest und gab damit eine der sichersten Bestätigungen der Bandentheorie.

Im Gegensatz zu diesen Resonanzspektren scheint andererseits die von McLennan³⁾ entdeckte und eingehend untersuchte ultraviolette Bandenfluoreszenz des Joddampfes zu stehen. Auf den Widerspruch mit der später entstandenen Bandentheorie wies zuerst Pringsheim hin. In seiner zusammenfassenden Darstellung⁴⁾ bildet die ultraviolette Jodfluoreszenz einen wesentlichen Fall der „Bandenfluoreszenz von Gasen und Dämpfen“, die im Gegensatz zu den theoretisch erklärten Resonanzspektren steht. Von vornherein betonte Pringsheim die Möglichkeit, daß der Gegensatz teilweise nur auf einer noch unzureichenden Kenntnis der wahren Verhältnisse beruht. Zur Aufklärung des Widerspruchs soll folgende Arbeit beitragen.

McLennans wesentliche Ergebnisse sind: Joddampf emittiert bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht (λ zwischen 2100 und 1800 Å.-E.) ein von 2100 bis 4600 reichendes Fluoreszenz-Bandenspektrum. Mit der Bandentheorie scheinen folgende Beobachtungen im Widerspruch zu stehen: 1. Die ultraviolette Jodfluoreszenz zeigt immer ein vollständiges Bandenspektrum, obwohl sie von Linien angeregt wird und keine Ursachen (Stöße 2. Art) für die Umwandlung eines Linienzuges in vollständige Banden zu erkennen sind. 2. Dies Bandenspektrum ist weitgehend unabhängig von der Lage der zur Anregung dienenden Linien; denn Funkenstrecken aus verschiedenen Metallen

¹⁾ Am ausführlichsten R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **35**, 236—252, 1918.

²⁾ W. Lenz, Phys. ZS. **21**, 692, 1920. Ein Teil der Ergebnisse findet sich auch im gleichzeitigen Vortrag von J. Franck, Verh. d. Ges. D. Naturf. u. Ärzte 1920, S. 562.

³⁾ J. C. McLennan, Proc. Roy. Soc. (A) **88**, 289—296, 1913 und (A) **91** 23—29, 1915.

⁴⁾ P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 2. Aufl., Berlin 1923, Kap. IV.

regen immer dieselben Banden an. 3. Fluoreszenzemission fehlt völlig in dem Wellenlängenbereich, in dem die zur Anregung dienenden Linien liegen.

Zunächst wurden McLennans Versuche wiederholt. Der Joddampf befand sich in einem ausgezeichnet klaren Quarzrohr (geliefert von W. C. Heraeus, Hanau) auf Zimmertemperatur. Das dem Spektrographen zugekehrte Ende des Rohres war durch eine aufgekittete Quarzglasplatte abgeschlossen. Wird die Kittung sorgfältig so ausgeführt, daß kein Siegelack ins Innere des Rohres dringt, so hält sich der Joddampf durch Monate ohne merkliche Trübung. Zur Veränderung des Dampfdrucks konnte ein Rohransatz in ein Dewargefäß getaucht werden. Die Übersichtlichkeit des Fluoreszenzspektrums wird durch falsches Licht, d. h. durch das an den Quarzwänden reflektierte Funkenlicht, sehr gestört, das in den bisher vorliegenden Aufnahmen die Fluoreszenzbanden weit überstrahlt. Seine Unterdrückung gelingt im ultravioletten Gebiet völlig — nicht so gut im sichtbaren —

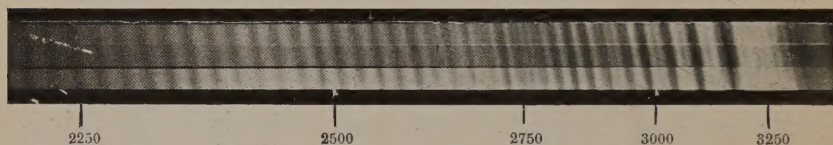


Fig. 1. (Positiv.)

durch geeignet gesetzte Blenden. Die Funkenstrecke wurde mit Induktorium und Gasunterbrecher gespeist. Parallel geschaltet waren Leidener Flaschen.

Zur Zerlegung des Fluoreszenzlichtes diente ein Quarzspektrograph von Hilger und für die kurzen Wellen unter 2200 \AA.-E. ein im hiesigen Institut nach Angaben von H. Müller gebauter, kleiner Quarzspektrograph mit Quarzflußspat-Achromaten, der sich ausgezeichnet bewährte. Seine Dispersion beträgt $18 \text{ \AA.-E. pro Millimeter bei } 2000 \text{ \AA.-E.}$

Für subjektive Beobachtung ist bei Anregung durch den Aluminiumfunken die Fluoreszenz als blaues Leuchten des Joddampfes gut erkennbar, herrührend von dem langwelligen Ende des ultravioletten Spektrums. Bei Anregung durch die Quecksilberlampe lagert sich darüber das fahle Leuchten der sichtbaren Fluoreszenz.

Die Aufnahmen zeigten das von McLennan entdeckte Spektrum mit den von ihm beschriebenen, auffallenden Gruppen in der Gegend 3250, 3000 und die von 2600 bis herab zu 2100 reichende Reihe etwa äquidistanter Banden (Fig. 1). (Für ihre Wellenlängen beträgt der mögliche Fehler in McLennans Tabelle etwa 8 \AA.-E.) Alle Banden

sind nach beiden Seiten abschattiert, also ohne Kanten (vgl. unten, S. 9). Die Beseitigung des falschen Lichtes läßt eine weitere Gesetzmäßigkeit hervortreten: An die intensive Bandengruppe bei 3250 schließt sich nach langen Wellen eine Reihe von Banden an, die nach Lage und Intensität offensichtlich zusammengehören. Ihre Wellenlängen mit ungefähre Angabe der Schwärzung sind: 3169 (6), 1391 (9), 3212 (10), 3237 (10), 3261 (10), 3285 (9), 3311 (7), 3338 (5), 3364 (3), 3394 (1), 3417 (1), 3442 (1), 3466 (1), 3495 (1), 3525 (2), 3559 (3), 3596 (4), 3640 (5), 3680 (5), 3720 (5), 3765 (6), 3813 (7), 3866 (8), 3925 (10), 4007 (10), möglicher Fehler $\pm 2 \text{ \AA.-E.}$, bei den langwelligen Banden etwas größer.

Die unterhalb 2310 gelegenen Banden, vereinzelt auch Banden längerer Welle, lassen einen Zerfall in zwei bis drei Linien im Abstand von etwa 7 \AA.-E. erkennen. Ob diese Struktur mit dem Rotationsquant zusammenhängt, ist fraglich; der aus der sichtbaren Fluoreszenz entnommene Wert dieses Quants würde nur etwa $0,4 \text{ \AA.-E.}$ ausmachen. Diese Struktur ist noch besser z. B. an den Banden 2570 und 2593 bei Anregung der Fluoreszenz durch die Linie 1849 des Quecksilberlichtbogens zu erkennen; die Einzelheiten der Struktur sind für beide Anregungsarten verschieden. Auf der kurzwelligen Seite klingt die Intensität der Banden beginnend bei 2290 allmählich ab, bis oberhalb 2100 das Spektrum verschwindet. Auch bei Verdopplung der Belichtungszeit läßt es sich nicht weiter verfolgen. Um so auffallender ist dies, als nach McLennan die Anregung der Fluoreszenz gerade durch die kurzen Wellen der primären Lichtquelle erfolgt, also dort „erlaubte“ Quantenübergänge des Jodmoleküls anzunehmen sind.

Eine Fehlerquelle, die das Ausfallen dieser kurzen Wellen im Fluoreszenzlicht vortäuschen könnte, entnehmen wir Schumanns¹⁾ Aufnahmen von Funkenspektren. Diese zeigen bereits bei 2300 beginnend, nach kurzen Wellen zunehmend die Absorption des Lichtes in der Gelatine der photographischen Platte. Allerdings hindert diese Absorption nicht die Wirkung der Aluminiumlinien 1854 und 1862, die mehrtausendfach intensiver sind als die Jodfluoreszenz. Die Aufnahmen der Fluoreszenz wurden mit gelatinefreien Platten wiederholt. Ihre Herstellung macht nach den eingehenden Angaben Schumanns²⁾ keine Schwierigkeit.

¹⁾ V. Schumann und L. Mach, Wien. Ber. 108 [2a], 135—161, 1899.

²⁾ V. Schumann, Ann. d. Phys. 5, 349—374, 1901. An Stelle der von Schumann besonders empfohlenen, englischen Gelatine bewährte sich harte Emulsionsgelatine von Stoess & Co., Ziegelhausen b. Heidelberg.

Das Ergebnis bei Anregung mit dem Aluminiumfunken, dessen Spektrum darunter gedruckt ist, zeigt Fig. 2. Die beiden kurzwelligen Aluminiumlinien 1854 und 1862 regen ganz wie die grüne Quecksilberlinie eine Resonanz-Linienserie an. Oberhalb 2040 verliert sie sich mehr und mehr in dem intensiven, von McLennan entdeckten Bandenspektrum. Diese Aufnahme löst schon zum Teil die oben hervorgerufenen Widersprüche: Das Bandenspektrum ist der langwellige Ausläufer einer bei kürzeren Wellen gelegenen Resonanzserie.

Für die theoretische Deutung dieser Serie werden dieselben Überlegungen zutreffen, durch die Lenz das im Sichtbaren gelegene Jod-Resonanzspektrum erklärte: Der Absorptionsvorgang stellt einen angeregten, durch Elektronenbahn, Kernschwingung und Rotation definierten Zustand des Moleküls her. Bei der Ausstrahlung kann sich gleichzeitig mit dem Elektronensprung das Kernschwingungsquant um beliebige Werte ändern, das Rotationsquant jedoch nur um den Wert ± 1 . Die Reihe der verschiedenen Sprünge des Kernschwingungs-

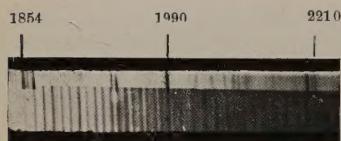


Fig. 2.

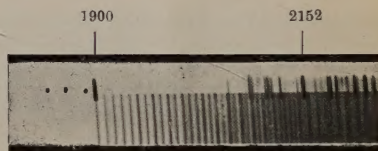


Fig. 3.

quants verursacht die Ausstrahlung der beobachteten Serie. Den Sprung des Rotationsquants vernachlässigen wir im folgenden; sein Auswahlgesetz würde entsprechend der Beobachtung Woods eine Aufspaltung jeder Linie in ein für uns nicht auflösbares Dublett bewirken.

Da die Schrittweite der Serie mit der Weite des erregenden Aluminiumdubletts übereinstimmt, ist zu vermuten, daß jede Dublett-komponente ihre eigene Serie anregt und durch Zufall beide Serien zusammenfallen. Zur genaueren Untersuchung ist der einfachere Vorgang vorzuziehen: die Anregung des Resonanzspektrums durch eine isolierte Linie. Hierzu eignet sich gut die helle Linie 1900 des Zinnfunken. Die nächsten Zinnlinien auf der kurzwelligen Seite (λ 1811 und eine schwache Linie 1834) werden vom Quarz und von der Luft absorbiert, auf der langwelligen Seite (λ 2071) liegen sie weit entfernt. Durch Resonanz entsteht der folgende Linienzug (Fig. 3, Zinnfunken als Vergleichsspektrum) mit Angabe der ungefähren Schwärzung: 1860 (1), 1875 (1), 1892 (2), 1900 (10), 1907 (8), 1915 (10), 1922 (10), 1930 (10), 1938 (12), 1946 (11), 1954 (12), 1961 (11), 1969 (13), 1977 (11), 1985 (13), 1993 (12), 2002 (12), 2010 (14), 2018 (12), 2026 (14), 2034 (11),

2042 (14), 2050 (11), 2058 (14), 2066 (11), 2073 (14), 2080 (11), 2087 (14), 2095 (11), 2103 (14), 2111 (12), 2119 (12), 2127 (12), 2134 (13), 2142 (14), 2156 (14), 2173 (14), möglicher Fehler $\pm 1 \text{ \AA.-E.}$, oberhalb 2060 etwas größer. Dazwischen schieben sich nahe der Resonanzlinie weitere, schwache Linien 1889 (1), 1897 (1), 1910 (1). Auffallend ist der regelmäßige Wechsel der Intensität oberhalb 2002. Ungefähr oberhalb 2042 vollzieht sich durch Verbreiterung, kontinuierlichen Grund und durch Hinzutreten neuer Linien allmählich der Übergang in das vollständige Bandenspektrum. Dies verdeckt schon die vorletzte und viertletzte Linie der Serie. Die letzte Linie 2173 stellt die 35. Stokessche Linie dar. Weitere Glieder sind wegen Überstrahlung durch die Banden nicht zu unterscheiden.

Die emittierte Frequenz ν läßt sich wie bei dem von Wood aufgefundenen Resonanzspektrum durch eine in n quadratische Gleichung darstellen:

$$\nu = 52630 (1 - 0,00416 n + 0,000017 n^2) \text{ cm}^{-1}. \quad (n = 0, 1, 2 \dots).$$

An die eigentliche Resonanzlinie 1900 schließen nach kurzen Wellen schwache Linien an, die wohl als erste, dritte und fünfte anti-Stokessche Linie aufzufassen sind (auf der Reproduktion, weil nicht erkennbar, durch Punkte bezeichnet); ihre Abstände sind jedoch nicht völlig regelrecht. Die zweite und vierte sind nicht erkennbar.

Das Auftreten der fünften anti-Stokesschen Linie deutet auf Moleküle hin, die schon bei Zimmertemperatur einen erheblichen Vorrat an Kernschwingungsenergie besitzen. Die Wahrscheinlichkeit für ihr Vorkommen ist zwar gaskinetisch gerechnet nur gering¹⁾. Jedoch erhöht sie sich vielleicht dadurch, daß die meisten angeregten Moleküle nach der Emission Kernschwingung übrig behalten, wie aus der Resonanzserie abzulesen ist. Diese Energie für sich allein kann das Jodmolekül wegen seines homöopolaren Charakters nicht durch Strahlung abgeben²⁾. Hierdurch ist eine größere Lebensdauer bedingt. Deshalb kann wohl die dauernde Einwirkung der erregenden Strahlung im Joddampf einen Gleichgewichtszustand herbeiführen, der sich vor dem rein thermischen Gleichgewicht durch eine Anreicherung an Molekülen mit Kernschwingungsenergie auszeichnet. Diese Anreicherung vergrößert die Wahrscheinlichkeit für die Emission höherer anti-Stokescher Linien. Wie stark dieser Einfluß wirkt, läßt sich kaum abschätzen.

Auf der Suche nach Anregung der Fluoreszenz durch eine helle, isoliert liegende Spektrallinie wurde eine Reihe weiterer Lichtquellen

¹⁾ Vgl. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. 7, 209—212, 1921.

²⁾ A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., S. 706—707.

ausprobiert. Die Linie 1849 des Quecksilbers erschien im Spektrum des Lichtbogens zunächst nicht einfach, sondern eingebaut in die von Steubing¹⁾ entdeckten, hellen Sauerstoffbanden. Im Funken erschien 1849 entgegen anderen Erfahrungen nur ganz schwach neben zahlreichen, helleren Linien. Jedoch lassen sich im Lichtbogen die Banden durch intensive Kühlung unterdrücken (Ventilator, Wasserkühlung der Anode). Dabei bleiben von kurzwelligen Linien fast nur 1849 und 1943 übrig; dann folgt im Spektrum ein fast linienfreier Zwischenraum bis 2263. Dies Quecksilberlicht regt im Joddampf zwei Resonanzserien an: An 1849 schließt eine Serie an mit einem Linienabstand von etwa $7,4 \text{ \AA.-E.}$ Die drei ersten Glieder sind auffallend schwach, vielleicht wegen Absorption in der Luft. Eine andere Serie mit einem anti-Stokesschen Glied wird durch 1943 angeregt. Allmählich, beginnend etwa bei 1990, erfolgt der Übergang in ein kompliziertes Liniengewirr und anschließend in das Bandenspektrum. Anregung durch 1849 läßt ausnahmsweise an zwei Stellen eine Aufspaltung der Resonanzserie in Dubletts erkennen (1887 mit einer Weite von etwa $0,9$ und 1910 mit etwa $1,1 \text{ \AA.-E.}$). Das aus dem Woodschen Resonanzspektrum entnommene Rotationsquant würde nur eine Aufspaltung von etwa $0,18 \text{ \AA.-E.}$ bewirken.

Der Wismutfunken erregt mit seiner Linie 1903 eine Resonanzserie von der gleichen Schrittweite $7,9 \text{ \AA.-E.}$ wie die Zinnlinie 1900. Auch hierbei fällt die abwechselnde Intensität der Linien auf. Ein gut erkennbares Resonanzspektrum erregt auch der Cadmiumfunken. Jedoch waren diese Spektren wegen Lichtschwäche gar nicht oder kaum bis zur erregenden Wellenlänge hin zu verfolgen.

Die Schrittweite jeder Serie nahe der Resonanzlinie, gemessen in $\Delta\nu$, ist ein Maß für das Kernschwingungsquant des Jodmoleküls im Normalzustande, muß also bei allen Resonanzspektren nahezu dieselbe sein. In der Tat ergibt sich im sichtbaren Resonanzspektrum bei Anregung durch 5461: $\Delta\nu = 218 \text{ cm}^{-1}$, für 5769 $\Delta\nu = 212$, für 5791 etwa gleich große, weniger konstante Werte; andererseits im ultravioletten Resonanzspektrum bei Anregung durch 1849: $\Delta\nu = 217$, bei Anregung durch 1900 oder 1903: $\Delta\nu = 219$.

Besonders untersucht wurde die oben (S. 1) erwähnte, schwer erklärbare Beobachtung, daß verschiedene Linien, wenn sie nur in einem bestimmten Bereich (1800 bis 2100) liegen, gleichgültig an welcher Stelle, alle ganz dasselbe Fluoreszenzspektrum anregen. Unterschiede je nach der Anregung sind nunmehr zwar in den Resonanz-

¹⁾ W. Steubing, Ann. d. Phys. **33**, 563—573, 1910.

serien nachgewiesen. Auffallend bleibt aber die Beobachtung immer noch, da die verschiedenen Metalle in dem genannten Bereich mit Funkenlinien sehr verschiedener Intensität vertreten sind¹⁾. In der Tat erregte z. B. der Zinkfunken für Aufnahme auf der gelatinehaltigen Platte zum großen Teil dasselbe Spektrum wie etwa der Aluminiumfunken. Jedoch blieb das Spektrum fast mit voller Intensität bestehen, als das Quarzrohr durch schwarzes Papier gegen das Funkenlicht abgeblendet wurde. Durch Induktion entsteht nämlich im Joddampf eine schwach sichtbare elektrische Entladung, die zum größten Teil dasselbe Bandenspektrum²⁾ zeigt wie Fluoreszenz. Diese induzierte Entladung kann so gut wie ganz unterdrückt werden, wenn die Funkenstrecke senkrecht zu dem nicht zu weiten Quarzrohr gestellt und dies außerdem durch Stanniol vor elektrischen Feldern geschützt wird. Die reine, vom Zinkfunken erregte Fluoreszenz besitzt schätzungsweise nur 1:40 der Intensität der vom Aluminiumfunken erregten Fluoreszenz.

II. Der Übergang der Resonanz-Linienserie zum Bandenspektrum.

Die auffallendste Besonderheit der ultravioletten Resonanzspektren ist, daß die Serie sich nach etwa 30 klar erkennbaren Linien in einem kräftigen Bandenspektrum verliert, das sich weithin nach langen Wellen fortsetzt. Wodurch wird dieser Übergang verursacht?

Zunächst könnte er durch Zusammenstöße zustande kommen, entsprechend der von Wood und Franck³⁾ gefundenen Umwandlung der sichtbaren Linienserie in vollständige Banden. Dann müßten sich die Linien bei niedrigerem Dampfdruck viel weiter verfolgen lassen. Dies ist aber nicht der Fall. Wird der Dampfdruck des Jods durch Kühlung des Ansatzrohres auf etwa 0,01 mm herabgesetzt, ändert sich das Aussehen der Banden nicht. Gegen diese Deutung spricht ferner, daß nicht zwischen den Gliedern des Linienzuges, sondern nur an seinem Ende die Banden hervortreten.

Eine andere Deutung ist, daß Linien größerer Wellenlänge, z. B. beim Aluminiumfunken 1990 und die längeren, eigene Linienserien anregen, die sich der kurzwelligen Linienserie überlagern. Jedoch wird diese Erklärung widerlegt durch die vom Quecksilberbogen

¹⁾ Vgl. Eder u. Valenta, Atlas typischer Spektren, Taf. 52 u. 53. Wien 1911.

²⁾ Landau-Ziemecki (Phil. Mag. **44**, 651—656, 1922) hat dies Bandenspektrum bis herab zu 2990 aufgenommen. Unterhalb dieser Wellenlänge erhielt ich mit elektrischer Entladung vor allem ein Linienspektrum mit besonderer Intensität einer Linie 2064.

³⁾ J. Franck u. R. W. Wood, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 78—87, 1911.

erregte Jodfluoreszenz. Sie zeigt kräftig den durch 1849, schwächer den durch 1943 erregten Linienzug. Etwa bei 2020 beginnen kräftige Banden, obwohl die nächste intensive Linie der Quecksilberlampe erst viel später, bei 2263, folgt. Eine andere Beobachtung bestätigt dies Ergebnis: Fluoreszenz wird nur durch Lichtquellen angeregt, die etwa unterhalb 1950 helle Linien ausstrahlen (Al, Hg, Bi, Sn); diese regen immer gleich das ganze Bandenspektrum an. Dagegen bei Lichtquellen, denen solche kurzen Wellen fehlen, z. B. beim Zinkfunken, fehlt auch das ganze Jod-Bandenspektrum, obwohl oberhalb 2000 kräftige Zink-Funkenlinien liegen.

Möglich erscheint folgende Erklärung: Die kurzwellige Anregung des Moleküls verursacht einen Sprung des Elektrons auf eine höhere Quantenbahn, von der ein Rücksprung in Stufen erfolgen kann, die teils mit ultraroter Strahlung, teils mit dieser Bandenstrahlung verknüpft sind. Ein Nachweis der ultraroten Strahlung ist wohl wegen der geringen Empfindlichkeit der Methoden aussichtslos. Im Sichtbaren scheinen solche Kombinationsbanden entsprechend der Angabe McLennans nicht zu liegen. Zwar zeigt ein lichtstarkes Spektroskop auch für Anregung mit dem Aluminiumfunken grüne, gelbe und rote Banden; jedoch werden diese von der sichtbaren Strahlung des Funkens angeregt; denn sie bleiben erhalten, wenn durch eine Glasplatte das ultraviolette Funkenlicht vom Joddampf abgeschirmt wird.

Daß die im Sichtbaren gelegenen Jodbanden nicht durch die niedrigste Stufe des Rücksprungs zustande kommen, braucht uns nicht zu wundern, da wir an den einfacheren Verhältnissen der Atome ähnliches kennen. Z. B. wird das Aluminiumatom durch Absorption von λ 3093 aus dem Normalzustand $2p$ in den angeregten Zustand $3d$ versetzt¹⁾. Die beim Rücksprung entstehende Fluoreszenzstrahlung kann, wie das Serienschema zeigt, nur die gleiche Linie 3093 enthalten, nicht aber das Dublett 3944 — 3962, obwohl dies dem niedrigsten, an den Normalzustand anschließenden Quantensprung angehört und nach der Stokesschen Regel zu erwarten wäre. Das Hindernis liegt darin, daß das Auswahlprinzip den Übergang von $3d$ auf $1,5s$ nicht zuläßt. — Die regelmäßige Reihe äquidistanter Banden 2100 bis 2600 könnte etwas Ähnliches sein wie eine Resonanzserie, wenn auch diese Bandenreihe beinahe den doppelten Wert von $\Delta\nu$ besitzt.

Daß andererseits unsere Deutung der Banden durch stufenweisen Rücksprung des Elektrons noch zu eng gefaßt ist, folgt aus mehreren Gründen. Zunächst müßten nach dieser Deutung einzelne unserer

¹⁾ Vgl. W. Grotrian, ZS. f. Phys. **12**, 218—231, 1922; insbesondere das Serienschema auf S. 223. Auf die Dublettstruktur der Terme kommt es hier nicht an.

Banden dem letzten Rücksprung des Elektrons zum Normalzustand angehören; sie müßten also ohne die kurzwellige Resonanzserie unmittelbar zur Fluoreszenz anzuregen sein; hiervon ist nie etwas beobachtet. Eine weitere Besonderheit ist folgende: Monochromatisch angeregte Moleküle besitzen ein bestimmtes Rotationsquant, das sich beim Quantenübergang nur um ± 1 ändern kann. Im Gegensatz dazu ist bei elektrischer Anregung, z. B. bei den sogenannten Cyanbanden, die Intensitätsverteilung in der einzelnen Bande wenigstens in grober Annäherung durch die gaskinetische Verteilung der Rotationsquanten bestimmt. Deshalb ist es unerwartet, daß für beide Anregungsarten die gemeinsamen Banden mit gleicher Intensitätsverteilung auftreten. Daraus ist zu schließen, daß die Intensitätsverteilung in der einzelnen Bande nicht, oder jedenfalls nicht allein durch die gaskinetische Wahrscheinlichkeit der Rotationsquanten bestimmt ist.

Zum gleichen Schluß führt eine andere Überlegung: Für die Abschattierung nach beiden Seiten scheint mir nach der Bandentheorie nur folgende Erklärung möglich zu sein: Das Intensitätsmaximum der einzelnen Bande liegt für das schwere Jodmolekül gaskinetisch berechnet recht hoch, etwa bei der Rotationsquantenzahl 40. Andererseits ist für den Bandenkopf eine kleine Rotationsquantenzahl $m = J:(J - J')^1$ erklärlich; denn bei der hohen Anregung des Moleküls ist eine Lockerung und damit ein vergrößertes Trägheitsmoment des angeregten Zustands J' wohl denkbar. Deshalb wird der „negative Zweig“ der Bande bereits nahe der Nullinie, also an einer Stelle geringer Intensität seine Richtung umkehren und sich mit einer kleinen Verschiebung dem positiven überlagern. An Stelle der nach langen Wellen durch eine Kante begrenzten Bande tritt die nach beiden Seiten abgeschattierte.

Da nach der Theorie das Intensitätsmaximum sich mit steigender Temperatur von der Nullinie entfernt und verbreitert, müssen wir bei Erhitzung eine Verschiebung dieser ganzen Banden nach kurzen Wellen (260 cm^{-1} bei einer Erwärmung um 400°C) und eine Verwaschung erwarten; die unverschobenen Stücke, Nullinie und Kante, kommen ja nicht zur Beobachtung. Zur Prüfung wurde das dem Funkenlicht ausgesetzte Stück des Jodrohrs während der Aufnahme von oben und unten durch Gasbrenner auf schwache Rotglut erhitzt. Hierbei blieben die Banden im wesentlichen unverschoben (z. B. für 3000 \AA.-E. , möglicher Fehler 4 \AA.-E. , erwartete Verschiebung 23 \AA.-E.). Auch trat keine merkliche Verwaschung auf. Eine geringe Ver-

¹⁾ Bezeichnungen s. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., 7. Kap., § 3.

schiebung der kurzwelligen Banden (unterhalb 2500) war wegen Unschärfe nicht mit Sicherheit feststellbar. Den erwarteten Betrag erreichte sie nicht. Dieser Beobachtung entspricht, daß auch McLennan und Landau-Ziemecki, die beide diese Banden bei steigender Temperatur untersuchten, der letztgenannte mit elektrischer Anregung, nichts von einer Verschiebung erwähnen.

Es genügt offenbar nicht, daß wir auf die Anregung eines höheren Quantenzustandes im Jodmolekül einfach die an den Linienserien des Atoms bewährten Vorstellungen übertragen und nur die Möglichkeit eines Sprunges von Kernschwingung und Rotation hinzufügen. Zu vermuten ist vielmehr, daß das Molekül durch die hohe Anregung wesentlich umgebaut wird und daß die Rückbildung unter gleichzeitiger Emission in sehr verschiedenen Stufen erfolgen kann. Was für ein Vorgang im Molekül mit der Emission dieser Banden verknüpft ist, muß unentschieden bleiben.

III. Der Träger des Spektrums.

McLennan fand, daß bei Erhitzung des Joddampfes etwa auf 1000°C die von Wood entdeckte Fluoreszenz völlig verschwindet, daß dagegen die ultraviolette Fluoreszenz erhalten bleibt. Die Vermutung lag zunächst nahe, daß eins der Spektren einer Verunreinigung zuzuschreiben ist. Geprüft wurde dies durch Herstellung von reinem Jod.

Das reinste Jod von Merck (nach dem Prüfungsbuch der Firma etwa 99,98 Proz. Jodgehalt) wurde wiederholt im Vakuum langsam sublimiert, jedesmal zwischen Zimmertemperatur und etwa -10°C . Schließlich wurde es in ein Quarzrohr sublimiert, das vorher unter Erhitzen stundenlang hoch evakuiert war. Dies wurde mit dem Lichtbogen abgeschmolzen. Da Quarz bei hoher Temperatur vor allem für H_2 , in geringerem Maße aber auch für N_2 durchlässig wird¹⁾, wurde in einem Vorversuch festgestellt, daß das Hochvakuum beim Abschmelzen erhalten bleibt. Da im Joddampf eine Verunreinigung höheren Dampfdrucks eine weit größere Rolle spielen würde, als ihrem Prozentverhältnis im Jodkristall entspricht, wurden solche Verunreinigungen durch verschiedene Maßnahmen besonders sorgfältig ferngehalten. Das Jodspektrum wurde durch Fluoreszenz angeregt. Das hat vor elektrischer Anregung den Vorzug, daß eine Verunreinigung wohl nicht mit erheblich größerer Intensität leuchten kann, als ihrem Partialdruck entspricht²⁾.

¹⁾ Vgl. Johnson und Burt, Journ. Optic. Soc. 6, 734—738, 1922.

²⁾ Daß bei elektrischer Anregung nicht in erster Linie der Partialdruck, sondern weit mehr die Anregungsspannung für das Intensitätsverhältnis maßgebend ist, ist durch Franck und Hertz (Verh. d. D. Phys. Ges. 18, 213, 1916) erklärt.

Der Versuch ergab, daß in reinstem Jod sichtbare und ultraviolette Fluoreszenz in unverminderter Stärke auftreten. Beide gehören also in Übereinstimmung mit McLennans Angabe dem Jodmolekül an. Da das Abschmelzen des Quarzes für die Reinheit schädlich sein könnte, wurde der Versuch im Glasrohr wiederholt. Das Spektrum, angeregt durch Entladung mit Außenelektroden, konnte wieder kräftig bis unterhalb 3000 Å.-E. beobachtet werden. Der Schluß, daß beide Jodspektren vom gleichen Träger ausgestrahlt werden, wird bestätigt durch die Übereinstimmung des an beiden Spektren beobachteten Kernschwingungsquantens.

Zusammenfassung.

Joddampf emittiert bei Bestrahlung mit kurzwelligem Ultraviolett eine Resonanz-Linienserie von gleicher Gesetzmäßigkeit und gleichem Kernschwingungsquant wie die von der grünen Quecksilberlinie angeregte Resonanzserie. Mit geeigneter Anregung wird die Serie bis zum 35. Stokesschen sowie auf der kurzwelligen Seite bis zum 5. anti-Stokesschen Glied verfolgt. Nach langen Wellen geht die Serie allmählich in die von McLennan entdeckte ultraviolette Bandenfluoreszenz über, die in wesentlichen Teilen mit den elektrisch angeregten ultravioletten Jodbanden übereinstimmt. Diese Beobachtung macht einen wesentlichen Fall der ultravioletten Bandenfluoreszenz, die bisher im Gegensatz zur Bandentheorie stand, der theoretischen Deutung zugänglich. — In den Banden tritt nach Beseitigung des falschen Lichtes eine neue Gesetzmäßigkeit hervor.

Die Fluoreszenzbanden entstehen nicht durch Stöße zweiter Art, auch nicht durch Überlagerung weiterer Resonanzserien, die durch andere Linien der primären Lichtquelle angeregt sein könnten. Durch Erhitzung des Joddampfes wird nachgewiesen, daß die Intensitätsverteilung in der einzelnen Bande nicht, wie z. B. bei den Cyanbanden, durch die gaskinetische Wahrscheinlichkeit der Rotationsquanten wesentlich beeinflußt wird. Für die Deutung der Banden ist nur eine Vermutung möglich.

Ein Versuch mit reinem Jod bestätigt, daß das Jodmolekül der Träger des Spektrums ist.

Herrn Prof. Franck schulde ich für sein förderndes Interesse an dieser Untersuchung aufrichtigen Dank. Die Anschaffung des Induktoriums verdankt das unterzeichnete Institut einer Unterstützung der Helmholtzgesellschaft.

Göttingen, II. Phys. Institut der Universität, Juli 1923.

Der Einfluß von Anfangsdruck und Vorkühltemperatur bei der Verflüssigung des Wasserstoffs.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Von **Walther Meissner** in Charlottenburg.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juli 1923.)

Bei der Verflüssigung des Wasserstoffs nach dem Linde-Hampson'schen Verfahren wird zur Vorkühlung flüssige Luft verwendet, deren Temperatur in einigen Laboratorien noch durch Herabsetzen des Dampfdruckes mittels Abpumpen erniedrigt wird. Als Druck vor der Expansion im Drosselventil benutzt man 120 bis 220 Atmosphären. Darüber, bei welchem Anfangsdruck der verflüssigte Bruchteil am größten ist, gehen die Meinungen noch auseinander¹⁾. Ebenso wenig sind sichere Angaben darüber vorhanden, welche Bedeutung die Erniedrigung der Vorkühltemperatur hat.

Im folgenden ist der Einfluß von Anfangsdruck und Vorkühltemperatur theoretisch behandelt und auf Grund der vorliegenden Isothermenbestimmungen, soweit dies zurzeit möglich ist, zahlenmäßig ermittelt.

1. Fig. 1 gibt das Schema des Wasserstoffverflüssigers: Das hochgespannte Gas tritt bei 3 ein, durchströmt einen Gegenströmer G_1 und den mit flüssiger Luft beschickten Kühler K , tritt bei 1 in einen Gegenströmer G_2 , expandiert am Ende desselben bei 2 auf einen niedrigen Druck von etwa einer Atmosphäre und strömt schließlich durch die Gegenströmer G_2 und G_1 zurück, um den Apparat bei 4 zu verlassen.

Beim Ingangsetzen des Apparates sinkt bei 2 durch den integralen Joule-Thomson-Effekt die Temperatur unter die Vorkühltemperatur T_1 ,

¹⁾ Vgl. die Diskussion zum Vortrag von C. A. Crommelin, Apparatus and methods in the Leiden Cryogenic Laboratory. Communic. Leiden, Suppl. Nr. 45 zu Nrs. 157—168, 1923.

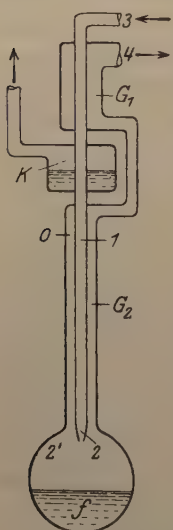


Fig. 1.

und diese Temperatursenkung schreitet unter der Wirkung des Gegenströmers G_2 fort, bis bei 2 Verflüssigung eintritt. Durch den Gegenströmer G_1 wird erreicht, daß das Gas bei 4 nahezu mit derselben Temperatur austritt, mit der es bei 3 eintritt.

Für die vorliegenden Fragen kann man in erster Annäherung von den Kälteverlusten in dem unterhalb 1 gelegenen, durch Vakuummantelgefäße gut geschützten Teil des Verflüssigers absehen. Ferner kann man bei guter Ausführung des Gegenströmers G_2 annehmen, daß bei 1 die Eintrittstemperatur des Gases T_1 gleich der Austrittstemperatur T_0 ist. Denn da ein Teil des Wasserstoffs verflüssigt wird, reicht die Wärmekapazität des hinströmenden Gases reichlich aus, um das rückströmende Gas auf T_1 zu erwärmen.

Wendet man das Energieprinzip auf die Vorgänge in dem unterhalb 1 gelegenen Teil des Verflüssigers an, so läßt sich unter den vorstehenden Voraussetzungen der Bruchteil $1/n$ der durchströmenden Gasmasse berechnen, der im Beharrungszustand verflüssigt wird. Er gibt den besten Maßstab für die praktische Leistung des Verflüssigers, da bei der Wasserstoffverflüssigung die Frage nach dem Energiebedarf für die Kompression und nach dem Wirkungsgrad der gesamten Anlage eine untergeordnete Rolle spielt.

Es sei p der Druck, T die Temperatur sowie u die Energie, v das Volumen pro Gramm und daher $i = u + pv$ die Erzeugungswärme für 1 g. Der Index 1 beziehe sich entsprechend Fig. 1 auf das hochgespannte, der Index 0 auf das entspannte Gas. Dann wird durch 1 g des einströmenden Gases zugeführt die Energie i_1 ; fortgeführt wird in derselben Zeit die Energie $(1 - 1/n)i_0$, so daß die im Apparat verbleibende Wärme oder Kälte für 1 g des einströmenden Gases gegeben ist¹⁾ durch

$$q = i_1 - \left(1 - \frac{1}{n}\right)i_0; \quad T_0 = T_1 = T. \quad (1)$$

Kennzeichnet der Index 2' den gasförmigen Zustand nach der Expansion bei 2, der Index f den dortigen flüssigen Zustand (Fig. 1) und ist r_2 die Verdampfungswärme für den Zustand 2', so ist andererseits, da $1/n$ g Flüssigkeit im Apparat bleibt,

$$q = \frac{1}{n}i_f = \frac{1}{n}(i_2' - r_2). \quad (2)$$

¹⁾ Vgl. die graphischen Darlegungen für Luft bei F. Pollitzer, ZS. f. d. ges. Kälteindustrie 28, 125—133, 1921, und bei Richard Linde, ZS. d. Ver. d. Ing. 65, 1356—1360, 1921.

Aus (1) und (2) folgt:

$$\frac{1}{n} = - \frac{i_1 - i_0}{r_2 + i_0 - i_2} = \frac{-\mathcal{A}i_T}{r_2 + i_0 - i_2}. \quad (3)$$

Hierbei ist $\mathcal{A}i_T = i_1 - i_0$; ($T_1 = T_0 = T$) der isotherme Drossel-effekt bei der Temperatur T .

Da der Nenner von (3) unabhängig von der Höhe des Anfangsdruckes p_1 ist, wird $1/n$ bei konstanter Vorkühltemperatur für denjenigen Wert von p_1 ein Maximum, der $\mathcal{A}i_T$ zu einem Minimum macht.

Für die Leistung des Linde-Hampsonschen Verflüssigers ist also im stationären Zustand nicht der integrale Joule-Thomson-Effekt $\mathcal{A}T_i$ (Temperatursenkung bei konstantem i), sondern der isotherme Drosseleffekt $\mathcal{A}i_T$ maßgebend.

2. Nach den beiden Hauptsätzen der Wärmetheorie besteht nun bekanntlich die Beziehung

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{v}{T}\right)_p; \quad \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p = c_p,$$

oder

$$i = \int_0^T c_{p_0} dT - T^2 \int_0^p \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{v}{T}\right)_p dp_T + \text{const}, \quad (4)$$

wobei c_{p_0} der Wert von c_p für $p = 0$ ist und der Index T in dp anzeigt, daß T bei der Integration konstant zu halten ist.

Also erhält man

$$\mathcal{A}i_T = -T^2 \int_{p_0}^{p_1} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{v}{T}\right)_p dp_T = -T^2 \frac{\partial}{\partial T_p} \left\{ \frac{1}{T} \int_{p_0}^{p_1} v dp_T \right\}. \quad (5)$$

Danach wird $\left(\frac{\partial \mathcal{A}J_T}{\partial p_1}\right)_T = 0$, also $\mathcal{A}J_T$ bei konstantem T ein Minimum und daher nach (3) $1/n$ ein Maximum ($\mathcal{A}i_T$ ist negativ) für solche Werte von p , für die

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{v}{T}\right)_{p_1} = 0; \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p_1} = \frac{v}{T}. \quad (6)$$

Dies ist aber die Bedingungsgleichung für die Inversionskurve des differentialen Joule-Thomson-Effektes.

Der verflüssigte Bruchteil wird also bei der Linde-Hampsonschen Methode ein Maximum für solche Wertepaare von p und T , die auf der Inversionskurve des differentialen Joule-Thomson-Effektes liegen.

3. Die so erhaltenen negativen Werte von $\mathcal{A}i_T$ sind relative Minima und daher die hiermit nach (3) erhaltenen Werte von $1/n$ relative Maxima, die bei konstant gehaltener Vorkühltemperatur T gelten. Es fragt sich, ob ein absolutes Minimum für $\mathcal{A}i_T$ und ein absolutes Maximum von $1/n$ zu erzielen ist. Falls das erstere der Fall wäre, müßte außer der Inversionskurve (5) des differentialen Joule-Thomson-Effektes, die der Bedingung $\left(\frac{\partial \mathcal{A}i_T}{\partial p}\right)_T = 0$ entspricht, noch eine Kurve existieren, für welche $\left(\frac{\partial \mathcal{A}i_T}{\partial T}\right)_p = 0$ ist, und diese letztere Kurve müßte mit der ersteren einen Punkt gemeinsam haben. Für die diesem Punkt entsprechenden Werte von p und T wäre dann $\mathcal{A}i_T$ ein absolutes Minimum. Die Existenz eines solchen ist apriori nicht auszuschließen.

Nach (4) erhält man

$$\left(\frac{\partial \mathcal{A}i_T}{\partial T}\right)_p = - \int_{p_0}^{p_1} \left[2T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{v}{T}\right)_p + T^2 \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{v}{T}\right)_p \right] dp_T = -T \left(\frac{\partial^2}{\partial T^2}\right)_p \int_{p_0}^{p_1} v dp_T. \quad (7)$$

Demnach wird die Bedingungsgleichung für die zweite Kurve, auf welcher $\left(\frac{\partial \mathcal{A}i_T}{\partial T}\right)_p = 0$ ist,

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial T^2}\right)_p \int_{p_0}^{p_1} v dp_T = 0. \quad (8)$$

Ein absolutes Minimum von $\mathcal{A}i_T$ ist aber nicht identisch mit einem absoluten Maximum des verflüssigten Bruchteils. Der Nenner von (3) ist zwar unabhängig vom Anfangsdruck p_1 , aber nicht von der Vorkühltemperatur T , da i_0 von ihr abhängt. Die Kurve

$$\left(\frac{\partial \mathcal{A}i_T}{\partial T}\right)_p = 0 \text{ ist daher nicht identisch mit der Kurve } \left(\frac{\partial \left(\frac{1}{n}\right)}{\partial T}\right)_p = 0.$$

Die letztere Bedingung ergibt die Gleichung

$$\frac{1}{\mathcal{A}i_T} \left(\frac{\partial \mathcal{A}i_T}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{r_2 + i_0 - i_2'} \left(\frac{\partial i_0}{\partial T}\right)_p = \frac{c_{p_0}}{r_2 + i_0 - i_2'}. \quad (8')$$

Die rechte Seite von (8') ist positiv, $\mathcal{A}i_T$ ist für alle Punkte der Inversionskurve $\left(\frac{\partial \mathcal{A}i_T}{\partial p}\right)_T = 0$ negativ. Also müßte $\left(\frac{\partial \mathcal{A}i_T}{\partial T}\right)_p$ negativ sein, wenn (8') für einen Punkt der Inversionskurve erfüllt ist, während

es für die höheren Temperaturen der Inversionskurve bekanntlich positiv ist, wie auch weiter unten noch gezeigt ist.

Demnach ist die Bedingung (8') für Punkte der Inversionskurve sicher nicht erfüllt, wenn die Kurve (8) die Inversionskurve nicht schneidet, und es genügt daher, zunächst die einfachere Kurve (8) zu untersuchen.

4. Bei den numerischen Rechnungen ist es übersichtlicher, mit den reduzierten Zustandsgrößen zu rechnen. Bezieht sich der Index k auf den kritischen Punkt und führt man ein

$$p = \frac{p}{p_k}; \quad t = \frac{T}{T_k}; \quad v = \frac{v}{v_k},$$

so gehen (5) bis (8) über in

$$\Delta i_T = -p_k v_k t^2 \frac{\partial}{\partial t_v} \left\{ \frac{1}{t} \int_{v_0}^{v_1} v dp_i \right\} = -C T_k t^2 \frac{\partial}{\partial t_v} \left\{ \frac{1}{t} \int_{v_0}^{v_1} \frac{v}{\Re} dp_i \right\}, \quad (5r)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_p = \frac{v}{t}, \quad (6r)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta i_T}{\partial T} \right)_p = -C t \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \right)_v \int_{v_0}^{v_1} \frac{v}{\Re} dp_i, \quad (7r)$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \right)_v \int_{v_0}^{v_1} v dp_i = 0. \quad (8r)$$

Hierbei ist C die auf 1 g bezogene Gaskonstante und $\Re = C \frac{T_k}{p_k v_k}$ eine reine Zahl, der sogenannte „kritische Virialquotient“.

5. In dem bei Vorkühlung mit flüssiger Luft in Betracht kommenden Temperaturgebiet von etwa 2 t bis 2,5 t sind an Wasserstoff eine Reihe von Isothermenbestimmungen im Leidener Kälte-laboratorium ausgeführt worden, und diese Messungen sind dargestellt durch eine Zustandsgleichung mit Reihenentwicklungen in bezug auf $\frac{1}{v}$ und $\frac{1}{T}$, wie sie Kamerlingh Onnes verwendet. Diese Zustandsgleichung lautet in reduzierter Form

$$\left. \begin{aligned} p v &= \Re t \left(1 + \mathfrak{B}_1 \frac{\Re}{v} + \mathfrak{B}_2 \frac{\Re^2}{v^2} + \mathfrak{B}_3 \frac{\Re^4}{v^4} + \mathfrak{B}_6 \frac{\Re^6}{v^6} + \dots \right) \\ \mathfrak{B}_n &= b_{n,1} \frac{1}{t} + b_{n,2} \frac{1}{t^2} + b_{n,4} \frac{1}{t^4} + b_{n,6} \frac{1}{t^6} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Mit (9) erhält man nach einigen Zwischenrechnungen*):
für den isothermen Drosselleffekt Δi_T nach (5r)

$$\Delta i_T = -CT \left[\left(\mathfrak{B}_1 - t \frac{\partial \mathfrak{B}_1}{\partial t} \right) \frac{\Re}{v} + \left(\mathfrak{B}_2 - \frac{t}{2} \frac{\partial \mathfrak{B}_2}{\partial t} \right) \frac{\Re^2}{v^2} \right. \\ \left. + \left(\mathfrak{B}_4 - \frac{t}{4} \frac{\partial \mathfrak{B}_4}{\partial t} \right) \frac{\Re^4}{v^4} + \left(\mathfrak{B}_6 - \frac{t}{6} \frac{\partial \mathfrak{B}_6}{\partial t} \right) \frac{\Re^6}{v^6} + \dots \right], \quad (10)$$

$$*) \frac{1}{\Re} \int_{v_0}^{v_1} p dv_t = t \left(\ln v - \mathfrak{B}_1 \frac{\Re}{v} - \mathfrak{B}_2 \frac{\Re^2}{2v^2} - \dots \right)$$

$$\frac{1}{\Re} \int_{v_0}^{v_1} v dp_t = x = \left[p \frac{v}{\Re} - \frac{1}{\Re} \int_{v_0}^{v_1} p dv_t \right] = t \left(-\ln v + 2 \mathfrak{B}_1 \frac{\Re}{v} + \frac{3}{2} \mathfrak{B}_2 \frac{\Re^2}{v^2} + \frac{5}{4} \mathfrak{B}_4 \frac{\Re^4}{v^4} + \dots \right)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_v = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t} \right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_t} = \frac{1 + \frac{\Re}{v} \left(\mathfrak{B}_1 + t \frac{\partial \mathfrak{B}_1}{\partial t} \right) + \frac{\Re^2}{v^2} \left(\mathfrak{B}_2 + t \frac{\partial \mathfrak{B}_2}{\partial t} \right) + \dots}{t \left(\frac{1}{v} + 2 \mathfrak{B}_1 \frac{\Re}{v^2} + 3 \mathfrak{B}_2 \frac{\Re^2}{v^3} + 5 \mathfrak{B}_4 \frac{\Re^4}{v^5} + \dots \right)}$$

$$\left(\frac{\partial(x/t)}{\partial t} \right)_{v_1 v_0} = \left(\frac{\partial(x/t)}{\partial t} \right)_{v_1 v_0} + \left(\frac{\partial(x/t)}{\partial v_1} \right)_t \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_{v_1} + \left(\frac{\partial(x/t)}{\partial v_0} \right)_t \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_{v_0}$$

$$= \left(2 \frac{\Re}{v} \frac{\partial \mathfrak{B}_1}{\partial t} + 3 \frac{\Re^2}{2v^2} \frac{\partial \mathfrak{B}_2}{\partial t} + 5 \frac{\Re^4}{4v^4} \frac{\partial \mathfrak{B}_4}{\partial t} + \dots \right)$$

$$- \frac{1}{t} \left[\frac{\Re}{v} \left(\mathfrak{B}_1 + t \frac{\partial \mathfrak{B}_1}{\partial t} \right) + \frac{\Re^2}{v^2} \left(\mathfrak{B}_2 + t \frac{\partial \mathfrak{B}_2}{\partial t} \right) + \dots \right]$$

$$= \frac{1}{t} \frac{\Re}{v} \left[\mathfrak{B}_1 - t \frac{\partial \mathfrak{B}_1}{\partial t} + \frac{\Re}{v} \left(\mathfrak{B}_2 - \frac{1}{2} t \frac{\partial \mathfrak{B}_2}{\partial t} \right) + \frac{\Re^3}{v^3} \left(\mathfrak{B}_4 - \frac{1}{4} t \frac{\partial \mathfrak{B}_4}{\partial t} \right) + \dots \right]$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_{v_1 v_0} = t \left(\frac{\partial(x/t)}{\partial t} \right)_{v_1 v_0} + \frac{x}{t} = \left[-\ln v + \left(\mathfrak{B}_1 + t \frac{\partial \mathfrak{B}_1}{\partial t} \right) \frac{\Re}{v} \right.$$

$$\left. + \left(\mathfrak{B}_2 + t \frac{\partial \mathfrak{B}_2}{\partial t} \right) \frac{\Re^2}{2v^2} + \left(\mathfrak{B}_4 + t \frac{\partial \mathfrak{B}_4}{\partial t} \right) \frac{\Re^4}{4v^4} + \dots \right]$$

$$\left(\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} \right)_{v_1 v_0} = \left\{ \left(2 \frac{\partial \mathfrak{B}_1}{\partial t} + t \frac{\partial^2 \mathfrak{B}_1}{\partial t^2} \right) \frac{\Re}{v} + \left(2 \frac{\partial \mathfrak{B}_2}{\partial t} + t \frac{\partial^2 \mathfrak{B}_2}{\partial t^2} \right) \frac{\Re^2}{2v^2} + \dots \right\}$$

$$- \left\{ \left[\frac{1}{v} + \left(\mathfrak{B}_1 + t \frac{\partial \mathfrak{B}_1}{\partial t} \right) \frac{\Re}{v^2} + \left(\mathfrak{B}_2 + t \frac{\partial \mathfrak{B}_2}{\partial t} \right) \frac{\Re^2}{v^3} + \dots \right] \left[\frac{\partial v}{\partial t} \right]_v \right\}$$

$$= \left\{ \left(2 \frac{\partial \mathfrak{B}_1}{\partial t} + t \frac{\partial^2 \mathfrak{B}_1}{\partial t^2} \right) \frac{\Re}{v} + \left(2 \frac{\partial \mathfrak{B}_2}{\partial t} + t \frac{\partial^2 \mathfrak{B}_2}{\partial t^2} \right) \frac{\Re^2}{2v^2} + \dots \right.$$

$$\left. - \frac{\left[1 + \left(\mathfrak{B}_1 + t \frac{\partial \mathfrak{B}_1}{\partial t} \right) \frac{\Re}{v} + \left(\mathfrak{B}_2 + t \frac{\partial \mathfrak{B}_2}{\partial t} \right) \frac{\Re^2}{v^2} + \dots \right]^2}{t \left(1 + 2 \mathfrak{B}_1 \frac{\Re}{v} + 3 \mathfrak{B}_2 \frac{\Re^2}{v^2} + \dots \right)} \right\}$$

als Gleichung der Inversionskurve des differentialen Joule-Thomson-Effektes, auf welcher $\left(\frac{\partial \Delta i_T}{\partial p}\right)_T = 0$ nach (6r)

$$\left(\mathfrak{B}_1 - t \frac{\partial \mathfrak{B}_1}{\partial t}\right) + \left(2 \mathfrak{B}_2 - t \frac{\partial \mathfrak{B}_2}{\partial t}\right) \frac{\Re}{v} + \left(4 \mathfrak{B}_4 - t \frac{\partial \mathfrak{B}_4}{\partial t}\right) \frac{\Re^3}{v^3} + \left(6 \mathfrak{B}_6 - t \frac{\partial \mathfrak{B}_6}{\partial t}\right) \frac{\Re^5}{v^5} + \dots = 0, \quad (11)$$

für die Temperaturabhängigkeit von Δi_T nach (7r)

$$\left(\frac{\partial \Delta i_T}{\partial T}\right)_p = -C \left\{ \begin{aligned} & \left(2t \frac{\partial \mathfrak{B}_1}{\partial t} + t^2 \frac{\partial^2 \mathfrak{B}_1}{\partial t^2} \right) \frac{\Re}{v} + \left(2t \frac{\partial \mathfrak{B}_2}{\partial t} + t^2 \frac{\partial^2 \mathfrak{B}_2}{\partial t^2} \right) \frac{\Re^2}{v^2} + \dots \\ & - \frac{\left[1 + \left(\mathfrak{B}_1 + t \frac{\partial \mathfrak{B}_1}{\partial t} \right) \frac{\Re}{v} + \left(\mathfrak{B}_2 + t \frac{\partial \mathfrak{B}_2}{\partial t} \right) \frac{\Re^2}{v^2} + \dots \right]^2}{\left(1 + 2 \mathfrak{B}_1 \frac{\Re}{v} + 3 \mathfrak{B}_2 \frac{\Re^2}{v^2} + \dots \right)} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

als Gleichung der Kurve, auf welcher $\left(\frac{\partial \Delta i_T}{\partial T}\right)_p = 0$, nach (8r)

$$\left\{ \left[\left(2t \frac{\partial \mathfrak{B}_1}{\partial t} + t^2 \frac{\partial^2 \mathfrak{B}_1}{\partial t^2} \right) \frac{\Re}{v} + \left(2t \frac{\partial \mathfrak{B}_2}{\partial t} + t^2 \frac{\partial^2 \mathfrak{B}_2}{\partial t^2} \right) \frac{\Re^2}{v^2} + \dots \right] \times \left[1 + 2 \mathfrak{B}_1 \frac{\Re}{v} + 3 \mathfrak{B}_2 \frac{\Re^2}{v^2} + \dots \right] - \left[1 + \left(\mathfrak{B}_1 + t \frac{\partial \mathfrak{B}_1}{\partial t} \right) \frac{\Re}{v} + \left(\mathfrak{B}_2 + t \frac{\partial \mathfrak{B}_2}{\partial t} \right) \frac{\Re^2}{v^2} + \dots \right]^2 \right\} = 0. \quad (13)$$

Es ist hervorzuheben, daß die verhältnismäßig einfachen Gleichungen (10) bis (13) bei Zugrundelegung von (9) ohne jede Vernachlässigung abgeleitet sind, also strenge Gültigkeit haben.

5. Die Koeffizienten der Zustandsgleichung (9) sind für tiefe Temperaturen den Beobachtungen im Leidener Laboratorium zu entnehmen¹⁾, die sich allerdings nur auf Drucke bis zu 60 Atm. erstrecken. Die Beobachter haben selbst für jede von ihnen bestimmte

¹⁾ Kamerlingh Onnes und Braak, *Communic. Leiden* 97a, 99a, 100a, 100b, 1906/07; Kamerlingh Onnes und W. J. de Haas, *Communic. Leiden* 127c, 1912; Crommelin und Smid, *Communic. Leiden* 146b, 1915. — Diese Messungen stimmen bei 0°C bis auf einige Promille mit den neuen Messungen von L. Holborn (*Ann. d. Phys.* 63, 674, 1920) überein, die nicht tiefer hinabreichen.

Isotherme die Koeffizienten angegeben, jedoch für eine nicht reduzierte Form der Zustandsgleichung. Für die Umrechnung auf reduzierte Zustandsgrößen ist zu setzen¹⁾

$$T_k = 33,18; \quad p_k = 12,80 \text{ Atm.}; \quad \frac{1}{v_k} = 0,03102; \quad \mathfrak{R} = 3,276. \quad (14)$$

Damit erhält man die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte der Koeffizienten \mathfrak{B}_1 bis \mathfrak{B}_6 .

Tabelle 1.

t	1/t	$10^3 \mathfrak{B}_1$	$10^4 \mathfrak{B}_2$	$10^6 \mathfrak{B}_4$	$10^8 \mathfrak{B}_6$
0,482	2,075	— 992	—	—	—
0,536	1,865	— 795	—	—	—
0,624	1,60	— 657	—	—	—
1,680	0,595	— 126,7	193	67,8	55,2
1,816	0,550	— 106,1	181	84,8	41,0
2,060	0,485	— 72,9	151	107	17,0
2,345	0,426	— 45,5	146	125	— 7,72
2,725	0,367	— 25,34	131	142	— 36,6
3,282	0,305	+ 1,934	116	154	— 71,7
4,025	0,248	24,17	92	171	— 106,6
5,110	0,1956	41,50	95	181	— 143,5
8,235	0,1213	61,20	67	—	—
11,25	0,0889	66,57	54	—	—

Für den hier vorliegenden Zweck genügt es, wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, \mathfrak{B}_2 , \mathfrak{B}_4 und \mathfrak{B}_6 als lineare Funktionen von $1/t$, \mathfrak{B}_1 als quadratische Funktion von $1/t$ darzustellen.

Auf diese Weise erhält man für die Koeffizienten b_n (Gleichung 9) der Entwicklung $\mathfrak{B}_n = b_{n,0} + b_{n,1} \frac{1}{t} + b_{n,2} \frac{1}{t^2} + \dots$ folgende Werte:

Tabelle 2.

n	$b_{n,0}$	$b_{n,1}$	$b_{n,2}$
1	$0,945 \cdot 10^{-1}$ ($1,027 \cdot 10^{-1}$)	$-2,27 \cdot 10^{-1}$ ($-3,316 \cdot 10^{-1}$)	$-2,37 \cdot 10^{-1}$ ($-0,897 \cdot 10^{-1}$)
2	$0,333 \cdot 10^{-2}$	$2,667 \cdot 10^{-2}$	0
4	$2,408 \cdot 10^{-4}$	$-2,833 \cdot 10^{-4}$	0
6	$-2,26 \cdot 10^{-6}$	$4,84 \cdot 10^{-6}$	0

Hierbei beziehen sich die eingeklammerten Werte von $b_{1,0}$, $b_{1,1}$ und $b_{1,2}$ auf die in Fig. 1 gestrichelt gezeichnete bis zu $\frac{1}{t} = 2,0$ geltende

¹⁾ Kamerlingh Onnes, Crommelin und Cath, Communic. Leiden 151c, 1917.

Kurve, die für den vorliegenden Zweck weniger in Betracht kommt als die ausgezeichnete bis $\frac{1}{t} = 0,6$ geltende Kurve.

Mit den Werten von Tabelle 2 ergibt sich Tabelle 3, wenn man berücksichtigt, daß

$$\left. \begin{aligned} t \frac{\partial \mathfrak{B}_n}{\partial t} &= -b_{n,1} \frac{1}{t} - 2b_{n,2} \frac{1}{t^2}, \\ t^2 \frac{\partial^2 \mathfrak{B}_n}{\partial t^2} &= 2b_{n,1} \frac{1}{t} + 6b_{n,2} \frac{1}{t^2}. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Tabelle 3.

t	$10 \mathfrak{B}_1$	$10^2 \mathfrak{B}_2$	$10^4 \mathfrak{B}_4$	$10^6 \mathfrak{B}_6$	$10 t \frac{\partial \mathfrak{B}_1}{\partial t}$	$10^2 t \frac{\partial \mathfrak{B}_2}{\partial t}$
1	-3,695 (-3,186)	3,000	-0,425	2,58	7,01 (5,11)	-2,667
1,5	-1,632	2,110	0,518	0,965	3,619	-1,777
2	-0,782	1,667	0,992	0,160	2,320	-1,333
3	-0,075	1,222	1,464	-0,850	1,283	-0,889
3,5	0,102	1,095	1,598	-0,88	1,036	-0,762
∞	0,945	0,333	2,408	-2,26	0	0

t	$10^4 t \frac{\partial \mathfrak{B}_4}{\partial t}$	$10^6 t \frac{\partial \mathfrak{B}_6}{\partial t}$	$10^4 t^2 \frac{\partial^2 \mathfrak{B}_1}{\partial t^2}$	$10^2 t^2 \frac{\partial^2 \mathfrak{B}_2}{\partial t^2}$	$10^4 t^2 \frac{\partial^2 \mathfrak{B}_4}{\partial t^2}$	$10^6 t^2 \frac{\partial^2 \mathfrak{B}_6}{\partial t^2}$
1	2,838	-4,84	-18,76 (-12,00)	5,334	-5,666	9,68
1,5	1,889	-3,227	-9,344	3,554	-3,778	6,45
2	1,416	-2,42	-5,825	2,667	-2,833	4,84
3	0,944	-1,61	-3,093	1,778	-1,888	3,22
3,5	0,810	-1,38	-2,459	1,424	-0,162	2,76
∞	0	0	0	0	0	0

6. Setzt man die Werte von Tabelle 3 in Gleichung (11) ein und ermittelt die Werte von \mathfrak{R}/v , für die die Gleichung erfüllt ist, so erhält man für die Inversionskurve des differentialen Joule-Thomson-Effektes die Tabelle 4. Dabei ist der Druck p nach (9) berechnet.

Tabelle 4.

t	$\mathfrak{R}t$	\mathfrak{R}/v	p
1	3,276	(7,87)	(3,43)
1,5	4,91	6,68	10,7
2	6,55	5,43	12,6
3	9,83	3,49	12,0
3,5	11,82	2,78	10,2
6,04	18,8	0	0
(-1,24)		0	0

Die beiden letzten t -Werte von Tabelle 4 sind ermittelt, indem in (11) $\frac{\Re}{v} = 0$ gesetzt ist. Man erhält dann mit (15) für die Inversionstemperatur beim Druck 0¹⁾

$$t_{i_0} = -\frac{b_{1,1}}{b_{1,0}} \pm \sqrt{\left(\frac{b_{1,1}}{b_{1,0}}\right)^2 - 3 \frac{b_{1,2}}{b_{1,0}}} \quad (16)$$

Der eingeklammerte Wert $t = -1,24$ hat natürlich keine reale Bedeutung und entspricht einer unerlaubten Extrapolation der \mathcal{B}_1 -Kurve

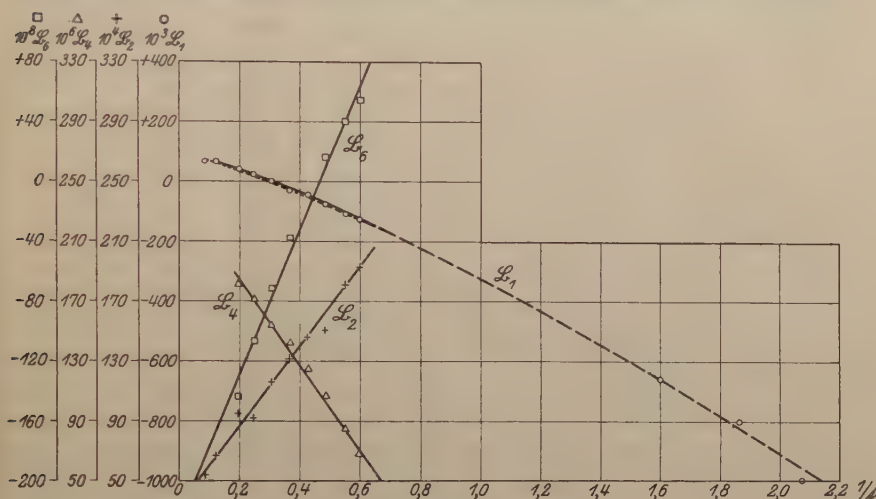


Fig. 2.

von Fig. 1. Die Werte für $t = 1$ sind mit den eingeklammerten Werten von Tabelle 3 berechnet.

In Fig. 3 ist die so erhaltene Inversionskurve des differentialen Joule-Thomson-Effektes graphisch dargestellt und zum Vergleich diejenige Kurve I' eingetragen, die Jakob als mittlere reduzierte Inversionskurve für eine größere Zahl von Stoffen erhalten hat²⁾. Man sieht, daß die Übereinstimmung bis auf den unsicheren Kurventeil bei den tiefsten Temperaturen nicht nur in der Art des Verlaufes, sondern sogar quantitativ eine verhältnismäßig gute ist, obwohl die Kurve I Inversionsdrucke bis zu fast $p = 13$ enthält, während die zugrunde liegenden Beobachtungen höchstens bis $p = 4,7$ reichen.

¹⁾ Der hier gefundene Wert $T_{i_0} = 6,04 \cdot 33,18 = 200,4^0$ liegt zwischen den Werten $200,6^0$ und $194,5^0$, die Dalton (Communic. Leiden Nr. 109a, 1909) und W. H. Keesom (Communic. Leiden Suppl. Nr. 39a, 1915) angeben.

²⁾ M. Jakob, Die Inversionskurve des differentialen Thomson-Joule-Effektes der Gase. Phys. ZS. 22, 65—69, 1921.

7. In ähnlicher Weise wie die Kurve I, auf welcher ja $\left(\frac{\partial \Delta i_T}{\partial p}\right)_T = 0$ ist, kann man nun mit Hilfe von Tabelle 3 eine Kurve II nach (13) ermitteln, auf welcher $\left(\frac{\partial \Delta i_T}{\partial T}\right)_p = 0$ ist; die erforderlichen Rechnungen sind allerdings wegen der komplizierten Form von (13) erheblich langwieriger als im Fall der Kurve I. Nimmt man der Einfachheit halber als Expansionsdruck den Druck 0 an, setzt also in (13) $v_0 = \infty$, so ergeben die Rechnungen eine Kurve, welche in Fig. 4, in der auch Kurve I nochmals eingezeichnet ist, als Kurve II

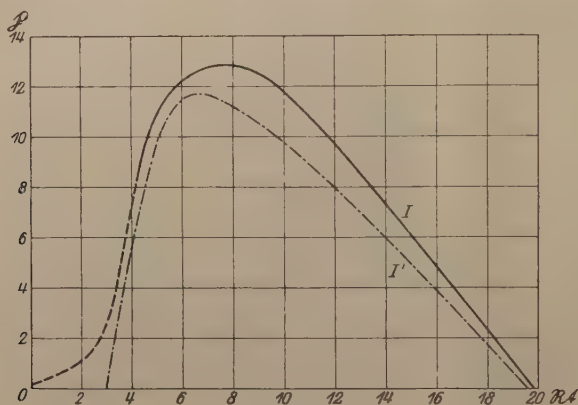


Fig. 3.

dargestellt ist. Wie man sieht, existiert kein Schnittpunkt zwischen I und II.

Es gäbe hiernach kein absolutes Minimum für den isothermen Drosseleffekt von Wasserstoff, also erst recht kein absolutes Maximum für die Leistung des Verflüssigers.

Allerdings ist zu bemerken, daß entsprechend Fig. 1 die verwendete Zustandsgleichung nicht oberhalb $\frac{1}{t} = 0,6$, d. h. unterhalb $t = 1,7$ oder $Rt = 5,5$ Gültigkeit beanspruchen kann, so daß der Verlauf von Kurve II unterhalb $Rt = 5,5$ in Wirklichkeit ein ganz anderer sein kann als nach Fig. 4 und unterhalb $Rt = 5,5$ daher doch noch ein Schnittpunkt zwischen I und II vorliegen kann.

Wenn die Form der Inversionskurve I' richtig wäre, so wäre ein solcher Schnittpunkt sogar notwendig. Denn am rechten Endpunkt von I' ist Δi_T beim Expansionsdruck 0 identisch null, ebenso am linken Endpunkt. Dazwischen hat Δi_T negative

Werte, also müßte auf einem Punkt der Kurve I' der Wert von Δi_T ein Minimum sein, und zwar das absolute Minimum, da allen Punkten von I' relative Minima von Δi_T (Maxima der Kälteleistung) hinsichtlich einer Druckänderung entsprechen $\left[\left(\frac{\partial \Delta i_T}{\partial p} \right)_T = 0 \right]$.

Bezüglich der Kurve II ist noch zu betonen, daß selbst für den unteren Zweig derselben die Drucke so hoch sind, daß die Extrapolation aus dem Beobachtungsbereich das erlaubte Maß weit über-

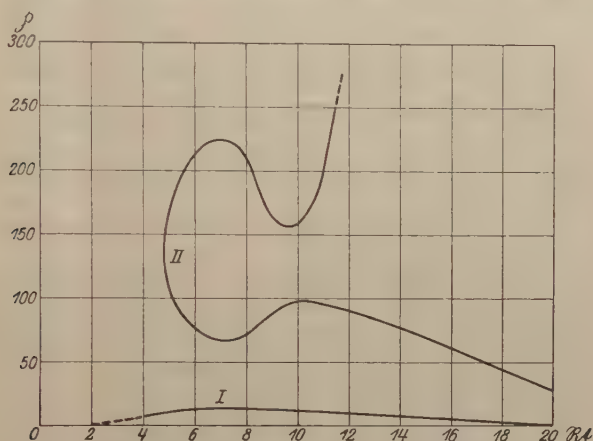


Fig. 4.

schreitet. Man kann also schließlich nur so viel sagen, daß oberhalb $Rt = 5,5$ nach dem vorliegenden Beobachtungsmaterial keine Lösung von (13) existiert, die einem Schnittpunkt von Kurve I und II, also einem absoluten Minimum von Δi_T entspricht.

Oberhalb $t = 2$ hat Δi_T auf dem unteren Ast der Kurve II positive Werte, deren absoluter Wert von gleicher Größenordnung wie derjenige der negativen Werte auf Kurve I ist; doch kann auch diesem numerischen Ergebnis wegen der unerlaubten Extrapolation der Zustandsgleichung auf hohe Drucke keinerlei Sicherheit beigemessen werden.

Wäre der Verlauf von Kurve I in Fig. 2 zutreffend, so brauchte kein absolutes Minimum von Δi_T vorhanden zu sein, da für den linken Endpunkt von I nicht $p = 0$, also nicht Δi_T identisch null ist. Aber der Verlauf von I unterhalb $Rt = 5,5$ ist eben völlig unsicher.

8. Man kann nun weiter mit Hilfe von Tabelle 3 und Tabelle 4 nach (10) die Werte der Kälteleistung Δi_T für verschiedene Punkte

der Inversionskurve I berechnen. Dabei ist für die Gaskonstante C des Wasserstoffs zu setzen

$$C = \frac{1,985}{2,016} \text{ cal/g Grad} = 0,986 \text{ cal/g Grad.} \quad (17)$$

Nimmt man als Expansionsdruck 1 Atm. an, also

$$p_0 = \frac{1}{p_k}, \quad (18)$$

und berechnet das entsprechende v_0 nach (9), so erhält man z. B. bei

$$\left. \begin{aligned} t = 2; \quad T = 66,4; \quad p = 12,6; \quad (\Delta i_T)_{\min} &= -59,4 \text{ cal/g,} \\ t = 3; \quad T = 99,5; \quad p = 12,0; \quad (\Delta i_T)_{\min} &= -27,8 \text{ cal/g,} \\ \frac{\Delta \Delta i_T}{\Delta T} = \frac{\Delta i_{99,5} - \Delta i_{66,4}}{99,5 - 66,4} &= + \frac{31,6}{33,1} = 0,96 \text{ cal/g Grad.} \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Berechnet man für dieselben Punkte der Inversionskurve I nach (12) den Wert von $\left(\frac{\partial \Delta i_T}{\partial T}\right)_p$, der von dem Differenzenquotienten $\frac{\Delta \Delta i_T}{\Delta T}$ zu unterscheiden ist, so erhält man ebenfalls etwa den Wert 1 cal/g Grad.

Kühlt man mit flüssiger Luft vor, so ist die normale Vorkühltemperatur etwa $T = 80^\circ$. Dem entspricht nach (19) und nach der Inversionskurve I der günstigste Drosseleffekt

$$\Delta i_{80} = -59,4 + 0,96 \cdot 13,6 = -46,4 \text{ cal/g bei } p_1 = 165 \text{ Atm.} \quad (20)$$

Durch Abpumpen des Dampfes kann man die Vorkühltemperatur erniedrigen bis auf etwa $T = 66,4$ und dadurch also kommen bis zum Drosseleffekt

$$\Delta i_{66,4} = -58,4 \text{ cal/g bei } p_1 = 161 \text{ Atm.} \quad (21)$$

Da $\left(\frac{\partial \Delta i_T}{\partial p}\right)_T$ auf der Inversionskurve I verschwindet, braucht der günstigste Druck nicht sehr genau eingehalten zu werden, wodurch sich wohl zum Teil die Meinungsverschiedenheiten hierüber erklären.

9. Nunmehr kann man auch nach (3) den verflüssigten Bruchteil berechnen.

Für die Verdampfungswärme r_2 des Wasserstoffs ist dabei nach F. Simon und F. Lange¹⁾ zu setzen

$$r_2 = 107 \text{ cal/g bei } 1 \text{ Atm. Druck.} \quad (22)$$

Vernachlässigt man den geringen Druckabfall in der Niederdruckleitung zwischen 2' und 1, so hat man ferner

$$i_0 - i'_2 = u_0 - u'_2 + p_0(v_0 - v'_2) = \int_{T'_2}^{T_0} c_v dT + p_k v_k p_0 (v_0 - v'_2).$$

¹⁾ F. Simon und F. Lange, ZS. f. Phys. 15, 312—321, 1923.

Hierbei ist zu setzen

$$T_0 = 80^\circ \text{ oder } 66,4^\circ; \quad T'_2 = 20,4^\circ \text{ i); } \quad p_0 = 1 \text{ Atm.}$$

Für c_v kann man nach den Messungen von Eucken²⁾ zwischen T_0 und T'_2 1,5 cal/g zugrunde legen. Die Werte von v_0 und v'_2 sind nach (9) und Tabelle 2 zu berechnen. Ferner ist nach (14) und (17)

$$p_k v_k = \frac{CT_k}{\mathfrak{N}} = 9,98 \text{ cal/g.}$$

Hiermit erhält man bei

$$\left. \begin{aligned} T_0 &= 80^\circ; & i_0 - i'_2 &= 150 \text{ cal/g,} \\ T_0 &= 66,4^\circ; & i_0 - i'_2 &= 116 \text{ cal/g.} \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Aus (20), (21), (22) und (23) folgt schließlich nach (3) für den verflüssigten Bruchteil der durchströmenden Menge bei

$$\left. \begin{aligned} T_0 &= 80^\circ; & p_1 &= 165 \text{ Atm.;} & \frac{1}{n} &= \frac{46,4}{107 + 150} = \frac{1}{5,5} = 0,177, \\ T_0 &= 66,4^\circ; & p_1 &= 161 \text{ Atm.;} & \frac{1}{n} &= \frac{59,4}{107 + 116} = \frac{1}{3,76} = 0,266. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Diese numerischen Ergebnisse können sich natürlich bei zunehmender Genauigkeit der experimentellen Grundlagen, insbesondere bei Ausdehnung der Isothermenbestimmungen auf höhere Drucke noch als ungenau erweisen. Doch dürfte der günstigste Druck und der Einfluß der Vorkühltemperatur durch (24) im wesentlichen richtig dargestellt werden.

Der praktisch erreichte Wert von $1/n$ ist meist wesentlich niedriger, als (24) entspricht (bei $T_0 = 80^\circ$ nach eigenen Erfahrungen etwa $\frac{1}{9}$), so daß die vorstehenden Ergebnisse vielleicht darauf hinweisen, daß sich die praktische Ausführung der Wasserstoffverflüssiger noch verbessern läßt³⁾.

10. Zum Schluß mag bemerkt werden, daß sich in ganz ähnlicher Weise, wie im vorstehenden die verflüssigte Wasserstoffmenge ermittelt wurde, auch die zur Vorkühlung erforderliche Menge flüssiger Luft berechnen läßt.

Charlottenburg, 5. Juli 1923.

¹⁾ F. Henning, ZS. f. Phys. **5**, 264—279, 1921; Cath und Onnes, Communic. Leiden 152a, 1917.

²⁾ Eucken, Berl. Ber. 1912, S. 141—151.

³⁾ Vgl. jedoch die Angaben von C. A. Crommelin (a. a. O.) über die Leistung der Leidener Verflüssigungsanlage, die mit stark erniedrigtem Dampfdruck der flüssigen Luft arbeitet. Sie deuten auf einen Wert von $1/n$ hin, der etwa dem hier bei $T_0 = 66,4^\circ$ errechneten entspricht.

Zeemaneffekt der roten und blauen Wasserstofflinie.

Von K. Försterling und G. Hansen in Jena.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juli 1923.)

Die Wasserstofflinien bestehen bekanntlich aus sehr engen Dubletts. Beobachtungen von Erochin¹⁾ hatten ergeben, daß der Zeemaneffekt bei ihnen keineswegs ein normaler ist. Es müßte dann nämlich jede der beiden Dublettlinien in ein Zeemansches Triplett zerlegt werden, und die Mittelkomponenten (p) unverändert an ihrem Platze bleiben. Im Gegensatz hierzu fand Erochin, daß die Mittelkomponenten sich mit wachsendem Felde nähern. Für die senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien polarisierten Komponenten haben sowohl Paschen und Back²⁾ als auch Erochin ebenfalls ein anomales Verhalten gefunden. Indessen scheint dieser anomale Effekt bei Paschen und Back durch sekundäre Störungen zustande gekommen zu sein. Paschen und Back hatten die Geissleröhre transversal zum Magnetfeld gestellt, wobei das Auftreten eines ungewollten Starkeffektes die Beobachtungen gefälscht hat. Croze³⁾, welcher diese Beobachtungen mit einem zum Felde parallelen Geisslerrohr wiederholte, hat die von Paschen und Back gefundenen Anomalitäten nicht bestätigen können. Diese beiden Beobachtungen sind mit dem Gitter gemacht. Erochin, welcher mit einer Lummerplatte, aber zum Magnetfelde parallelem Rohre gearbeitet hat, glaubte dagegen, die Paschen und Backschen Resultate bestätigen zu können. Wir möchten, wie weiter unten dargetan wird, glauben, daß Erochin seine Beobachtungen irrtümlich gedeutet hat. Die von Erochin beobachtete Anomalität bei den p -Komponenten dagegen ist von Oldenberg⁴⁾ bestätigt worden. Auch unsere Versuche führen zu demselben Resultat.

Alle unsere Beobachtungen sind mit einer Geissleröhre, deren Kapillare parallel zum Magnetfelde stand, ausgeführt. Die Entladung wurde beim Einschalten des Feldes nicht sichtbar gestört. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch gewonnen und durchströmte dauernd die Kapillare. Betrieben wurde die Geissleröhre durch den Gleichstrom einer Hochspannungsdynamomaschine. Es gingen etwa 20 mA durch die Röhre, welche 1,5 mm inneren Durchmesser hatte. Die

¹⁾ Erochin, Ann. d. Phys. **42**, 1054, 1913.

²⁾ Paschen u. Back, ebenda **39**, 897, 1912.

³⁾ Croze, C. R. **154**, 1410, 1912; **155**, 1607, 1912; **157**, 1061, 1913.

⁴⁾ Oldenberg, Ann. d. Phys. **67**, 253, 1922.

Aufnahmen wurden mit einem Zeiss'schen Prismenspektrographen gemacht, in welchen eine kleine Hilgersche Lummerplatte (12 cm lang, 4,5 mm dick) eingebaut werden konnte. Außerdem standen uns mehrere neue, ganz vortreffliche Lummerplatten der Firma Zeiss zur Verfügung, die in erster Linie benutzt wurden. Für okulare Beobachtungen wurde ferner ein ausgezeichnetes Hilgersches Stufengitter von 25 Stufen bei 1 cm Stufenhöhe verwandt, welches der Universität Greifswald gehört und uns von Herrn Professor Krüger freundlichst zur Verfügung gestellt war. Bei ganz starken Feldern wurde zur



Fig. 1.

Beobachtung noch ein kleines 12stufiges Hilgersches Echellon von 5 mm Stufenhöhe herangezogen, da uns ein Rowlandgitter nicht zur Verfügung steht.

Das Magnetfeld wurde durch einen Halbringmagneten nach Dubois erzeugt, dessen Pole durchbohrt waren.

Zur Sensibilisierung für Rot benutzten wir Dicyanin und verwendeten Hauffplatten, die bei richtiger Behandlung ohne Schwierigkeiten klare Bilder lieferten.

p -Komponenten von H_α und H_β . Die Beobachtungen wurden zunächst bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Die Belichtungszeit betrug ungefähr 20 Minuten. Fig. 1 zeigt drei unmittelbar hintereinander gemachte Aufnahmen¹⁾. Die beiden äußeren waren ohne Magnetfeld, die mittlere mit einem Felde von etwa 10 000 Gauß hergestellt. Die Belichtungszeit war immer die gleiche. Man sieht bei den feldlosen Aufnahmen deutlich das Dublett von H_α . Beim Einschalten des Feldes rücken die beiden Komponenten zusammen, so daß die Linie einfach erscheint. Um die Frage zu untersuchen, ob

¹⁾ Die wiedergegebenen Aufnahmen sind ohne Anwendung von Retusche hergestellte Vergrößerungen nach den Originalnegativen.

beide Linien von H_α sich bewegen, oder eine merklich an ihrer Stelle bleibt, wurden beide Spektren, welche aus den Grenzebenen der Lummerplatte austreten, auf die Platte gebracht. Eine durch etwaige Erschütterungen hervorgerufene Lagenänderung der Platte müßte sich durch Verschiebung beider Spektren im selben Sinne bemerkbar machen, während eine reelle Verschiebung symmetrisch zur Mitte erfolgen muß.

Da die Lage der Interferenzstreifen bei der Lummerplatte stark von der Temperatur abhängt, wurde vor und nach der Aufnahme mit Feld je eine solche ohne Feld gemacht, so daß eine Temperaturänderung durch eine Verschiebung der Linien der äußeren beiden Aufnahmen gegeneinander sich bemerkbar machen mußte. Die Aufnahme beweist, daß die Veränderungen im Magnetfeld jedenfalls nicht durch Verschiebung nur einer Linie des Dubletts entstehen, sondern daß beide Linien sich bewegen und zusammenrücken.

Um schärfere Linien zu erhalten, wurden ferner Beobachtungen angestellt, während die Kapillare des Leuchtrohres sich in flüssiger Luft befand.

Fig. 2 gibt drei Aufnahmen von H_α (ohne Feld und mit etwa 4000 und 10000 Gauß) wieder. Durch geeignete Kühlvorrichtungen war es möglich, die Röhre bei 1100 Volt mit 35 mA zu betreiben, wodurch die Expositionsdauer auf etwa 15 Minuten herabging.

Im Anschluß an H_α wurde auch H_β in derselben Weise untersucht. Dieses Dublett zeigt gleichfalls das Zusammenrücken der Dublettkomponenten in eine Linie. Die Beobachtungen an H_β erscheinen aus dem folgenden Grunde besonders wichtig. Fig. 3 und 3a geben die nach der Theorie der Feinstruktur des Bohrschen Wasserstoffatommodells möglichen Komponenten wieder, die relativen Intensitäten sind darunter angegeben. Die nach dem Korrespondenzprinzip ausgeschlossenen Komponenten sind punktiert. Bei H_α liegt also zwischen den beiden ohne Feld allein zur Geltung gelangenden Linien noch die Linie c . Es wäre nun immerhin denkbar, wenn auch nicht wahrscheinlich, daß diese Linie im Magnetfeld auf Kosten der beiden anderen an Intensität gewönne, während die anderen denkbaren Komponenten ($b' a$) unmerklich blieben, und so die beobachtete Erscheinung zustande käme¹⁾. Die Beobachtungen an H_β schließen nun eine solche Deutung aus. Hier liegt die Komponente d so nahe an der ohne Magnetfeld sichtbaren Linie, daß sie praktisch mit ihr zusammenfällt, und ihr etwaiges Auftreten im Magnetfeld keineswegs zu der beob-

¹⁾ O. Oldenberg, Ann. d. Phys. 67, 271, 1922.

achteten Erscheinung Veranlassung geben kann. Fig. 4 zeigt eine Aufnahme der p -Komponenten an H_β . Sie ist bei Kühlung mit flüssiger Luft gewonnen. Trotzdem sind die Linien relativ verwaschen, da die benutzte Kapillare für diese Linie entsprechend den Durchbohrungen der Polschuhe etwas zu eng sein mußte.

s -Komponenten von H_α . Die Beobachtung der senkrecht zum Magnetfelde schwingenden Komponenten gestaltet sich schwieriger. Es ist hierzu ein Instrument von hohem Auflösungsvermögen und

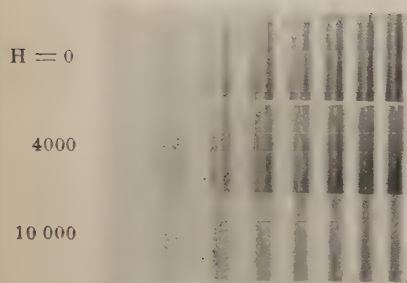


Fig. 2.

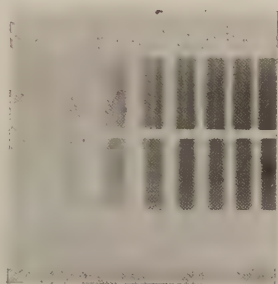


Fig. 4.

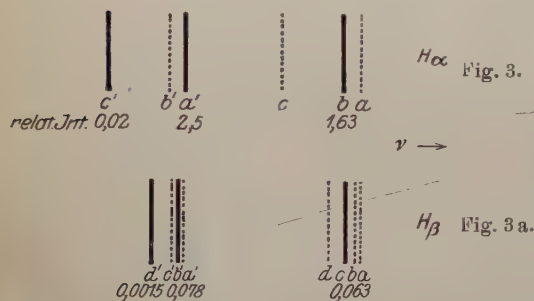
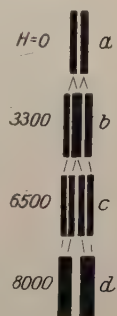
 H_α Fig. 3. H_β Fig. 3 a.

Fig. 5.

zugleich relativ großem Dispersionsgebiet nötig, denn das Feld muß so weit gesteigert werden, daß die einzelnen Linien sich nicht mehr überdecken, und doch dürfen sie nicht mit den Zerlegungen der benachbarten Ordnungen zusammenfließen. Mit Hilfe unserer Lummerplatte konnten wir diese Beobachtungen nicht anstellen. Bei einem Felde, in dem die Außenkomponenten der benachbarten Ordnungen beginnen zusammenzufießen, überdeckten sich noch die inneren Komponenten gemäß b in Fig. 5, so daß es den Anschein hatte, als bildeten die s -Komponenten zusammen ein Triplett. Wir beobachteten so genau dieselbe Erscheinung, wie sie Erochin beschrieben hat, der

eine Lummerplatte von ähnlichen Dimensionen wie die unsrige von Hilger benutzte. Der Schluß aber, den Erochin aus diesem für eine bestimmte Feldstärke sich einstellenden Bilde zog, daß die Innenkomponente nun in der Mitte stehen bliebe, und gemäß der Voigtschen Theorie an Intensität verlöre, ist nicht richtig, wie unsere gleich zu erwähnende Untersuchung mit dem Stufengitter ergab.

Einen Aufschluß über das Verhalten der s -Komponenten bei höheren Feldern konnten wir aber doch mit der Lummerplatte erhalten, indem wir das Feld so weit verstärkten, daß Koinzidenz der benachbarten Ordnungen eintrat (etwa bei 10500 Gauß). Es zeigte sich dann keine Spur mehr von den beiden Dublett Komponenten, vielmehr erhielten wir ein System von einfachen Interferenzlinien,

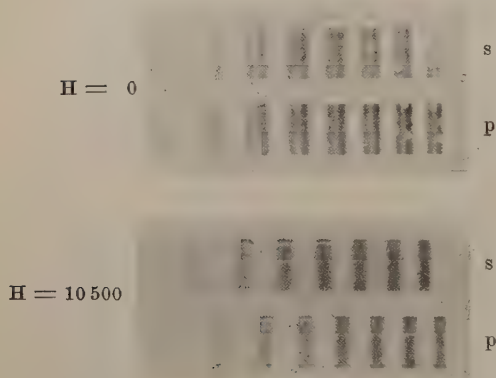


Fig. 6.

deren Breite etwa zwei Drittel derjenigen des feldlosen Dubletts betrug. Wir photographierten dieses System durch ein doppelbrechendes Prisma zugleich mit den p -Komponenten. Fig. 6 gibt die Aufnahme wieder, welche bei einstündiger Exposition erhalten wurde. Es zeigte sich, daß das System der s -Komponenten (abgesehen von der Verschiebung) genau das-

selbe Aussehen hat, wie das der zugehörigen p -Komponente, welche bei dieser Feldstärke schon zu einer Linie zusammengedrückt sind.

Den Verlauf der magnetooptischen Zerlegung bei kleineren Feldstärken konnten wir mit Hilfe des Greifswalder Stufengitters beobachten, welches hinsichtlich Dispersionsgebiet und Auflösungsvermögen die verlangten Eigenschaften besaß. Es ergab sich, daß sich jede Dublettlinie in zwei Linien aufspaltet, die Außenkomponenten des Zeemanschen Triplets. Fig. 5 zeigt schematisch in vier Stufen die typischen Stadien, welche die Zerlegung von $H = 0$ bis 8000 durchläuft. Es entspricht b etwa $H = 3300$, c etwa 6500. Bei einer geringen Steigerung der Feldstärke geht c in d über, da es auch bei Anwendung aller Mittel nicht gelingt, die Linienschärfe so weit zu steigern, daß der dunkle Zwischenraum im feldfreien Dublett (a) breiter wird als die einzelne Komponente, und da schon im Stadium c

der Dublettabstand sich so weit verringert hat, daß man noch eben eine Trennung erkennen kann.

Wir waren wegen der langen Expositionszeit noch nicht imstande, diese Erscheinung zu photographieren. Indessen wurde die Bewegung der Komponenten beim Einschalten des Feldes von einigen weiteren Beobachtern wahrgenommen.

Die Zerlegung konnte also bis zum Verschwinden des Dubletts an den s -Komponenten verfolgt werden.

Beurteilung störender Einflüsse. Wie bereits S. 28 erwähnt, scheint uns die Annahme, daß das Zusammenrücken der Dublettkomponenten bei Beobachtung parallel zu den Kraftlinien nur dadurch vorgetäuscht sei, daß die eine ohne Feld verbotene Feinstrukturkomponente (d in Fig. 3a) im Felde an Intensität gewönne, durch unsere Beobachtungen an H_β nicht mehr zulässig zu sein.

Es wäre nun vor allem zu untersuchen, inwieweit ein ungewollter Starkeffekt zu den beobachteten Erscheinungen Veranlassung geben könne. Die Rechnungen von Kramers¹⁾ lassen eine solche Deutung zunächst nicht ausgeschlossen erscheinen. Wenn man annähme, daß das Magnetfeld ein sich selbst paralleles elektrisches Feld erzeuge, so würde bei geringer elektrischer Feldstärke zunächst ein Engwerden des Dubletts zu erwarten sein, und zwar in dem Sinne, daß die langwelligere Komponente an ihrer Stelle verbleibt, während die kurzwelligere auf sie zugeht. Würde das elektrische Feld senkrecht zum magnetischen stehen, so würde — bei einfacher Superposition der Wirkungen des schwachen elektrischen Feldes mit dem magnetischen — ebenfalls eine Verengung eintreten, wenn man annehmen würde, daß die neu auftretenden im feldlosen Zustande nicht vorhandenen Komponenten noch unmerklich wären, und zwar derart, daß jetzt die kurzwelligere Komponente an ihrer Stelle bleibt.

Unsere Fig. 1 zeigt zunächst, daß beide Dublettkomponenten ihren Ort verlassen und der Vorgang sich, wenn auch wohl nicht streng, so doch annähernd symmetrisch abspielt, also nicht ohne weiteres einem der beiden geschilderten Effekte ähnlich ist. Man könnte meinen, daß die Superposition eines elektrischen Feldes parallel und senkrecht zu den Kraftlinien, wenn etwa die Richtung des Feldes von Ort zu Ort wechseln würde, ein scheinbares Zusammenrücken der Dublettkomponenten bewirken könne, indem das Dublett als Ganzes verwaschener wird und die Intensität sich mehr nach der Mitte verlagert. Wir glauben nicht, daß die so zu erwartende Er-

¹⁾ H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **3**, 221, 1920.

scheinung mit der Schärfe der Linie im Felde, wie sie Fig. 6 zeigt, vereinbar ist.

Es würde sich außerdem die Frage nach der Herkunft des elektrischen Feldes erheben. Daß das magnetische Feld keine Steigerung des Entladungsfeldes der Geissleröhre verursacht, hat Oldenberg¹⁾ durch direkte Messung bewiesen.

In einem uns freundlichst zur Verfügung gestellten Brief von Herrn Ladenburg an Herrn Oldenberg wurde die Frage aufgeworfen, ob nicht doch die durch kleine Inhomogenitäten des magnetischen Feldes hervorgebrachten Änderungen der Entladungsform und Stromdichte zu einem schädlichen elektrischen Felde Veranlassung geben könnten.

Natürlich ist es auch bei möglichst vollkommen symmetrischer Form der Polspitzen infolge der Bohrungen in den Polschuhen nicht möglich, das magnetische Feld am Orte der Entladung durchaus homogen zu bekommen. Um nun den Einfluß einer solchen Inhomogenität auf die Erscheinung zu untersuchen, wurde bei Polspitzen von absichtlich unsymmetrischer Form beobachtet; in diesem Falle wird die Entladung beim Einschalten des Feldes stark deformiert, und in einem schmalen Faden an die Glaswand getrieben. Obwohl unter diesen Umständen der Einfluß eines etwaigen Starkeffektes sich zweifellos in stärkerem Maße bemerkbar machen müßte, als im Falle eines Magnetfeldes, welches bei gleicher Intensität die Form der Entladung nicht sichtbar beeinflußt, so konnten wir doch in der Wirkung dieser beiden Anordnungen auf das Zusammenrücken der Dublett Komponenten mit steigender Feldstärke keinen Unterschied konstatieren. Ebenso wenig zeigt sich eine merkliche Änderung der Erscheinung, wenn die gleiche Feldstärke erzeugt wird mit großen Stirnflächen der Polschuhe und so weitem Abstände derselben, daß man an der Beobachtungsstelle der Geissleröhre auf ein homogenes Feld rechnen konnte, oder wenn man bei geringem Abstände und kleinen Stirnflächen ein inhomogenes Feld infolge der Bohrungen erhalten mußte.

Wir glauben auf Grund dieser Versuche annehmen zu müssen, daß das beobachtete magneto-optische Verhalten des *H*-Dubletts nicht durch sekundäre Störungen verursacht ist.

Zu der vorliegenden Arbeit waren uns Mittel vom Kaiser Wilhelm-Institut zur Verfügung gestellt worden. Eine Reihe von Lummerplatten hatte uns die Firma Zeiss überlassen, aus denen wir für

¹⁾ l. c.

unsere Zwecke eine ganz vorzügliche Platte auswählten. Wir sind daher Herrn Professor Krüger in Greifswald für die Überlassung des Stufengitters, dem Kaiser Wilhelm-Institut und der Firma Zeiss zu großem Dank verpflichtet.

Die vorliegende Arbeit soll fortgesetzt werden, um womöglich das quantitative Gesetz der Verschiebung der Dublett Komponenten zu gewinnen und um mit noch höheren magnetischen Feldstärken zu arbeiten, da es ja doch nicht ganz ausgeschlossen ist, daß die beiden Dublett Komponenten durcheinander hindurchtreten und schließlich sich wieder in ein Dublett trennen.

Zusammenfassung.

Die Beobachtung ergibt, daß im Magnetfelde jede der beiden Dublett Komponenten von H_α ein gewöhnliches Zeemansches Triplet bildet, doch bleiben die Triplets nicht an ihrer Stelle stehen, sondern rücken als Ganzes aufeinander zu, so daß sie allmählich zusammenfließen und bei starken Feldern nur ein einziges Triplet ergeben. Theoretisch ist diese Erscheinung bisher nicht verständlich. Der Kopplungsansatz, welchen W. Voigt im Hinblick auf die Beobachtungen von Erochin und Paschen und Back für das Wasserstoffdublett vorgeschlagen hat, kommt jedenfalls nicht mehr in Frage. Die Quantentheorie der Feinstruktur liefert ebensowenig eine Erklärung, zumal die p -Komponente von H_β dasselbe Verhalten zeigt, wie die von H_α .

Jedenfalls führen unsere Beobachtungen zu dem Resultat, daß das Wasserstoffdublett bei Feldern bis 20 000 Gauß sich magneto-optisch ähnlich verhält wie etwa das Natriumdublett und Lithiumdublett. Alle diese Dubletts gehen, soweit unsere Kenntnis reicht, bei sehr starken Feldern in ein normales Zeemansches Triplet über.

Jena, 14. Juli 1923.

Äther, Materie, Gravitation und Relativitätstheorie.

Von Stjepan Mohorovičić in Zagreb (Jugoslawien).

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1923.)

I.

1. Unlängst habe ich in der ZS. f. Phys.¹⁾ meine elementare Gravitationstheorie²⁾ etwas weiter entwickelt, indem ich gezeigt habe, daß meine elementare Theorie für das „homogene“ Gravitationsfeld zu demselben vierdimensionalen Linienelement führt, wie die Einsteinsche Gravitationstheorie. Ich habe auch schon früher gezeigt, daß es nicht gerade notwendig ist, den Zeitbegriff zu relativieren und die vierdimensionale Raumzeitmannigfaltigkeit einzuführen. Ich bin persönlich überzeugt, daß es viel besser ist, sich in solche metaphysische Spekulationen nicht einzulassen, welche mit der Erfahrung gar nichts gemeinsames haben. Die Newtonsche Mechanik ist die erste Annäherung meiner Theorie, was öfters irrtümlich für die allgemeine Relativitätstheorie behauptet wurde. In der Einsteinschen Gravitationstheorie hat der Raum in verschiedenen Entfernungen von der Materie allgemein eine verschiedene Krümmung, was physikalisch selbstverständlich vollkommen unerklärt und unverständlich ist; dieser dunkelste Punkt der allgemeinen Relativitätstheorie kann nur von dem Standpunkt der Philosophie des „Als ob“ — also als eine mathematische Fiktion — etwas verständlicher sein. Da die allgemeine Relativitätstheorie uns überhaupt keine physikalische Erklärung der Gravitation gibt, so habe ich versucht, hiermit eine mechanische Erklärung der Gravitation zu geben und mathematisch durchzuführen, wie ich dies schon früher betont und versprochen habe³⁾.

Die spezielle Relativitätstheorie hat den Weltäther aus der Physik verwiesen, die allgemeine Relativitätstheorie war gezwungen, ihn wieder in die Physik aufzunehmen⁴⁾. Herr Einstein sagte selbst (a. a. O., S. 14): „Die Existenz des Gravitationsfeldes ist an die Existenz des Raumes unmittelbar gebunden“; und weiter (a. a. O., S. 15):

¹⁾ S. Mohorovičić, Das „homogene“ Gravitationsfeld und die Lorentz-transformation. ZS. f. Phys. **11**, 88—92, 1922.

²⁾ S. Mohorovičić, Eine elementare Theorie der Gravitation. Naturwiss. Wochenschr. (N. F.) **21**, 145—153, 1922, Nr. 11.

³⁾ A. a. O., S. 152, Anm. 4 und S. 153, Anm. 3.

⁴⁾ Vgl. z. B. A. Einstein, Äther und Relativitätstheorie. Rede, gehalten am 5. Mai 1920 an der Reichsuniversität zu Leiden, S. 12—15. Berlin 1920.

„Gemäß der allgemeinen Relativitätstheorie ist ein Raum ohne Äther undenkbar“... Der Äther ist also, trotz der Bemühungen vieler Mathematiker, ein fester Besitz der Physik geworden; er hat sich in der Physik sehr gut bewährt und nicht, wie dies behauptet wurde¹⁾, „so schlecht als möglich“. Aus allen diesen Gründen werden wir an dem Begriff des Äthers festhalten, indem wir den Weltäther als eine etwas kompressible Flüssigkeit auffassen werden. Äther und Substanz (Materie) sind auf das innigste gekoppelt, indem — wie wir es zeigen werden — die Dichte ϱ des Äthers in verschiedenen Entfernungen von der Materie allgemein verschiedene Werte hat. Auch der innere Druck in dem Weltäther p wird allgemein von Ort zu Ort verschieden; dadurch wird uns möglich, für die Gravitation eine mechanische Erklärung zu geben. Die Krümmung des Raumes und die Gravitation, oder besser die Änderung der Dichte und des Druckes des Äthers, pflanzen sich mit der Lichtgeschwindigkeit c fort; es wird deshalb die Fortpflanzungsgeschwindigkeit dieser Longitudinalwellen (Expansionswellen) im Äther:

$$c = \sqrt{\frac{dp}{d\varrho}}, \quad (1)$$

während wir früher gefunden haben²⁾:

$$c = c_0 \left(1 - \frac{kM}{c_0^2 r} - (2 - q) \frac{k^2 M^2}{c_0^4 r^2} \right), \quad (2)$$

wo c_0 die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in unendlicher Entfernung ($r = \infty$) von der Masse M bedeutet und q eine Konstante ist, welche die Perihelverschiebung der Planeten näher bestimmt³⁾.

2. Den Äther können wir als eine über einer anziehenden Kugel mit der Masse M liegende und unendlich hohe Atmosphäre auffassen. Wenn R_0 der Halbmesser der anziehenden Kugel (des Weltkörpers, des Protons usw.) ist, so wird sich für alle Werte von r , welche größer als R_0 sind, der Druck im Äther nach der Gleichung ändern:

$$dp = -g\varrho dr, \quad (3)$$

wo g die Schwerebeschleunigung in der Entfernung r von dem Mittelpunkt der Masse M bedeutet. Mit Rücksicht auf (1) nimmt die Gleichung (3) folgende Form an:

$$\frac{d\varrho}{\varrho} = -\frac{g}{c^2} dr, \quad (4)$$

¹⁾ Vgl. H. Weyl, Raum, Zeit, Materie, 3. Aufl., S. 145. Berlin 1920.

²⁾ Vgl. Anm. 2, S. 148. Hier will ich ausdrücklich betonen, daß in unserem diskontinuierlichen Äther sich auch Transversalwellen mit derselben Geschwindigkeit fortpflanzen.

³⁾ A. a. O., S. 149.

wo ¹⁾:

$$g = \frac{kM}{r^2} + q \frac{k^2 M^2}{c_0^2 r^3}. \quad (5)$$

Bezeichnen wir mit ϱ_0 die Dichte des Weltäthers in unendlicher Entfernung von der Materie, wo kein Gravitationsfeld vorhanden ist, so erhalten wir aus (4) durch Integration:

$$\ln \varrho - \ln \varrho_0 = \int_{\infty}^r \frac{g}{c^2} dr; \quad (6)$$

da in zweiter Annäherung:

$$c^2 = c_0^2 \left(1 - 2 \frac{kM}{c_0^2 r} - (3 - 2q) \frac{k^2 M^2}{c_0^4 r^2} \right) \quad (7)$$

ist, so wird endlich nach der Integration:

$$\varrho = \varrho_0 \cdot e^{-\left(\frac{kM}{c_0^2 r} + \frac{2+q}{2} \frac{k^2 M^2}{c_0^4 r^2} \right)}, \quad (8)$$

oder:

$$\varrho = \varrho_0 \left(1 - \frac{kM}{c_0^2 r} - \frac{q+1}{2} \frac{k^2 M^2}{c_0^4 r^2} \right). \quad (8')$$

Daraus sieht man, daß in der Nähe der Materie die Dichte des Weltäthers kleiner ist als in unendlicher Entfernung ²⁾. Selbstverständlich liegt jetzt der Gedanke nahe, daß die Materie nichts anderes ist als „Löcher“ im Äther, wie dies in der neuesten Zeit öfters betont wurde ³⁾; wir werden uns damit vorläufig nicht weiter befassen, sondern erst etwas später diese Frage genau beantworten.

3. Um den Druck p im Äther zu berechnen, stehen uns zwei Wege zur Verfügung, nämlich die Gleichung (1) oder die Gleichung (3). Aus (1) folgt:

$$p - p_0 = \int_{\infty}^r c^2 \frac{d\varrho}{dr} dr, \quad (9)$$

wo p_0 den Druck in unendlicher Entfernung von der Materie bedeutet. Aus der Gleichung (3) folgt:

$$p - p_0 = \int_{\infty}^r g \varrho dr. \quad (10)$$

¹⁾ El. Gr.-Th., S. 148.

²⁾ Vielleicht ist dies auch die Ursache der jährlichen Refraktion von Courvoisier.

³⁾ Vgl. z. B. H. Poincaré, Die neue Mechanik, 3. Aufl., S. 21. Leipzig und Berlin 1918.

Die beiden Relationen (9) und (10) führen natürlich zu demselben Resultat:

$$p - p_0 = \varrho_0 c_0^2 \int_{\infty}^r \left(\frac{k M}{c_0^2 r^2} + (q - 1) \frac{k^2 M^2}{c_0^4 r^3} \right) dr, \quad (11)$$

oder nach vollführter Integration:

$$p = p_0 \left[1 - c_0^2 \frac{\varrho_0}{p_0} \left(\frac{k M}{c_0^2 r} + \frac{q - 1}{2} \frac{k^2 M^2}{c_0^4 r^2} \right) \right]. \quad (12)$$

Wegen der Relation

$$c_0^2 = \frac{p_0}{\varrho_0} \quad (13)$$

wird die Relation (12) sofort folgende Form annehmen¹⁾:

$$p = p_0 \left[1 - \frac{k M}{c_0^2 r} - \frac{q - 1}{2} \frac{k^2 M^2}{c_0^4 r^2} \right]. \quad (14)$$

Daraus folgt, daß in der Nähe der Materie auch der Druck im Weltäther kleiner ist als in unendlicher Entfernung.

Wir können jetzt noch um einen Schritt weiter gehen und für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitationswellen (Expansionswellen) an Stelle der Gleichung (1) setzen:

$$\frac{\gamma p}{\varrho} = c^2, \quad (18)$$

wo γ eine vorläufig noch unbestimmte Funktion bedeutet. Da

$$\frac{p}{\varrho} = \frac{p_0}{\varrho_0} \left(1 + \frac{k^2 M^2}{c_0^4 r^2} \right) \quad (19)$$

ist, so wird, mit Rücksicht auf (7), (13) und (18):

$$\gamma = 1 - 2 \frac{k M}{c_0^2 r} - (4 - 2q) \frac{k^2 M^2}{c_0^4 r^2}. \quad (20)$$

¹⁾ Bezeichnet man mit Φ das Gravitationspotential, dann erhält man, mit Rücksicht auf (5), unmittelbar:

$$\Phi = - \frac{k M}{r} - \frac{q}{2} \frac{k^2 M^2}{c_0^2 r^2}, \quad (15)$$

da

$$g = \frac{\partial \Phi}{\partial r} \quad (16)$$

ist. Die Relation (14) können wir, mit Rücksicht auf (15), in zweiter Annäherung auch in der Form schreiben:

$$p = p_0 e^{\Phi/c_0^2}. \quad (17)$$

Man sieht also, daß wir unseren Weltäther als ein diskontinuierliches Medium aufgefaßt haben und wir behandeln ihn wie ein Gas, selbstverständlich auf eine andere Weise, als dies 1879 C. Isenkrahe gemacht hat. Ob die Äthertheilchen mit Le Sageschen transmundanen Teilchen oder mit J. H. Ziegler'schen Lichtpunkten identisch sind, bleibt vorläufig unerörtert. Den Gedanken, daß der Weltäther in der Nähe der Materie verdünnt sei, hat schon Newton aufgeworfen.

Für $r = \infty$ ist $\gamma_{r=\infty} = \gamma_0 = 1$ und die Relation (18) reduziert sich auf die Relation (13). Deshalb kann man (20) auch in der Form schreiben:

$$\left. \begin{aligned} \gamma &= \gamma_0 \left[1 - 2 \frac{k M}{c_0^2 r} - (4 - 2q) \frac{k^2 M^2}{c_0^4 r^2} \right], \\ \gamma_0 &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (20a)$$

In der gewöhnlichen Thermodynamik ist γ das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen des Gases und es ist noch fraglich, ob γ hier dieselbe Bedeutung zukommt. Die Analogie ist eine sehr weitgehende; es ist mir aber nicht bekannt, daß jemand schon in dieser Richtung gearbeitet hätte.

4. Da wir den Weltäther als ein Gas aufgefaßt haben, so können wir schreiben:

$$p = q R \Theta, \quad (21)$$

wo R eine noch unbekannte Konstante und Θ die Temperatur des Äthers bedeutet¹⁾. Für das „ideale“ Vakuum, d. h. für die unendliche Entfernung, wo kein Gravitationspotential vorhanden ist, wird

$$p_0 = q_0 R \Theta_0, \quad (22)$$

und die Temperatur Θ_0 ist diejenige Temperatur, von welcher wir anfangen, die absolute Temperatur zu rechnen, d. h. für die Materie bedeutet Θ_0 den „absoluten“ Nullpunkt²⁾.

Aus (21) folgt, mit Rücksicht auf (14) und (8'), unmittelbar:

$$\frac{p_0 \left[1 - \frac{k M}{c_0^2 r} - \frac{q-1}{2} \frac{k^2 M^2}{c_0^4 r^2} \right]}{R q_0 \left[1 - \frac{k M}{c_0^2 r} - \frac{q+1}{2} \frac{k^2 M^2}{c_0^4 r^2} \right]} = \Theta, \quad (24)$$

und, wegen (22), endlich:

$$\Theta = \Theta_0 \left(1 + \frac{k^2 M^2}{c_0^4 r^2} \right). \quad (25)$$

Daraus folgt, daß in der Nähe der Materie die Temperatur des Weltäthers höher ist als in unendlicher Entfernung. Die Temperatur wird an der Oberfläche der Materie desto höher sein, je größer ihre Masse ist und je kleiner ihr Halbmesser. Diese Verhältnisse sind am günstigsten erfüllt bei dem Proton (H-Kern) und dies stimmt mit der

¹⁾ Aus (22) folgt, mit Rücksicht auf (13):

$$R = \frac{c_0^3}{\Theta_0}. \quad (23)$$

²⁾ Es wäre aber ganz falsch, $\Theta_0 = 0$ zu setzen! D. h. wir können nur Unterschiede der Temperatur messen. Auch in unendlicher Entfernung besitzen die Ätherteilchen eine gewisse kinetische Energie.

Tatsache, daß im Weltall die Wasserstoff- und Heliumsterne die wärmsten Sterne sind, vorzüglich überein. Für das Proton finden wir¹⁾

$$\Theta_P = \Theta_0 (1 + 0,57 \cdot 10^{-72}) \quad (25_1)$$

und für die Oberfläche der Sonne²⁾

$$\Theta_{\odot} = \Theta_0 (1 + 4,38 \cdot 10^{-12}); \quad (25_2)$$

diese Werte sind aber nicht so unbedeutend, wie wir es bald sehen werden. Da wir unsere „absolute“ Temperatur T von der Temperatur Θ_0 rechnen, so wird sie an der Oberfläche eines Weltkörpers proportional sein mit $\Theta_0 \frac{k^2 M^2}{c_0^4 r^2}$, d. h. es wird wegen (25) und (15)

$$T = \lambda \Theta_0 \frac{k^2 M^2}{c_0^4 r^2} = \lambda \Phi^2 \frac{\Theta_0}{c_0^4}, \quad (26)$$

wo λ auch eine Funktion sein könnte. Falls die Weltkörper großen Veränderungen unterworfen sind, wird λ eine Funktion der Zeit t sein. Herrscht in dem Weltall ein stationärer Zustand, so wird λ höchstens eine Funktion der Masse M und des Halbmessers r sein. Für zwei Weltkörper mit den Massen M_1 und M_2 und mit den Halbmessern r_1 und r_2 wird in erster Annäherung:

$$T_1 : T_2 = \lambda_1 \Phi_1^2 : \lambda_2 \Phi_2^2; \quad (27)$$

diese Gleichung kann man natürlich mit allen möglichen Verhältnissen im Weltall in Einklang bringen.

Ganz anders wird es, wenn im Weltall ein stationärer Zustand herrscht, wo die Gravitationsfelder den gravitierenden Massen dauernd Energie zuführen (z. B. durch die Stöße der Ätherteilchen), wie dies H. Fricke angenommen hat³⁾. Setzen wir

$$\lambda = \kappa M^{-1}, \quad (28)$$

1) $k = 6,65 \cdot 10^{-8}$ CGS, $M_P = 1,66 \cdot 10^{-24}$ g, $r_P = 1,625 \cdot 10^{-16}$ cm, $c_0 = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec.

2) $\frac{k M_{\odot}}{c_0^2} = 1,448 \cdot 10^5$ cm, $r_{\odot} = 6,915 \cdot 10^{10}$ cm. Θ_0 bedeutet nicht die gewöhnliche Sonnentemperatur.

3) H. Fricke, Eine neue und einfache Deutung der Schwerkraft, S. 4. Wolfenbüttel 1919. Er sagt deutlich (S. 22): „Denn die Physik ist im wesentlichen nur eine »Physik des Äthers«“. Fricke stellt sich aber den Weltäther als eine inkompressible Flüssigkeit vor (a. a. O., S. 26), deshalb sind in seinem Weltäther die longitudinalen Wellen unmöglich. Eine im Grunde ähnliche Theorie des Äthers hat neuerdings O. Wiener auch mathematisch durchgeführt (Das Grundgesetz der Natur und die Erhaltung der absoluten Geschwindigkeiten im Äther. Abh. math.-phys. Kl. d. sächs. Akad. d. Wiss. 38, Nr. 4, Leipzig 1921). Dagegen hat fast zu gleicher Zeit P. Lenard eine Theorie des diskontinuierlichen Äthers entwickelt (Über Äther und Uräther, Leipzig 1921; inzwischen ist schon die zweite Auflage erschienen, 1922). Ich habe hier auch den Äther als ein diskontinuierliches Medium aufgefaßt, da in einem inkompressiblen und

wo κ eine Konstante bedeutet, dann wird (27), mit Rücksicht auf (26) und (5), folgende Form annehmen:

$$T_1 : T_2 = g_1 : g_2, \quad (29)$$

und dies ist das bekannte H. Frickesche Gesetz¹⁾: „Die Oberflächentemperaturen der Weltkörper verhalten sich wie die Stärke der Schwerkraft auf ihren Oberflächen“. Ob dieses Gesetz den Verhältnissen in der Wirklichkeit entspricht, ist noch sehr fraglich. Jedenfalls gibt dieses Gesetz für die Sonne, Merkur, Venus²⁾ und unseren Mond ganz annehmbare Werte. Ob auch der für den Mars berechnete Wert von -159°C annehmbar ist, kann man im voraus nicht sagen. Lowell berechnete die mittlere Temperatur des Planeten Mars zu 9°C , dagegen fand Milanković³⁾ als ihre obere Grenze -17°C .

kontinuierlichen Medium keine Bewegung denkbar ist. Aus diesem Grunde haben schon im Jahre 1902 A. Reuterdahl (*The Atom of Electrochemistry*. Trans. Amer. Electrotechn. Soc. 1, Nr. 1, April 5, 1902) und J. H. Ziegler (*Die universelle Weltformel und ihre Bedeutung für die wahre Erkenntnis aller Dinge*. Erster Vortrag, Zürich 1902) den Begriff des Weltäthers verworfen. Der letztgenannte sagte ausdrücklich (S. 9): „Und doch ist diese Annahme nichts anderes als ein greifbarer Unsinn. Der den Raum oder die Stofflosigkeit überall erfüllende stofflose Stoff, genannt Weltäther, ist ein unbegreiflicher Begriff, und alle Lehren, welche auf ihm beruhen, sind genau ebenso unvollkommen und trügerisch, wie die Grundlage. Keine der Wellenbewegungen, die man jenem wesenlosen Ding andichtet, um die Fortpflanzung des Lichtes zu erklären, ist wirklich vorhanden. Es sind dies bloß mathematische Fiktionen, die ausschließlich in der Einbildung der Physiker vorhanden sind, gerade wie jener phantomhafte Stoff selbst, der bald dem bewegten Wasser, bald einem geschlagenen, gespannten Seil ähnliche Schwingungen ausführen soll.“ A. Reuterdahl und J. H. Ziegler haben das Licht als etwas Materielles aufgefaßt und nicht als einen Vorgang in einem hypothetischen Äther (vgl. z. B. A. Reuterdahl: *Scientific Theism versus Materialism*. The Space-Time Potential, S. 271. New York 1920). Dagegen behaupten die Verteidiger des kontinuierlichen Äthers, H. Fricke und O. Wiener, daß in einem inkompressiblen und kontinuierlichen Medium Bewegungen möglich sind und daß nur keine Beschleunigungen der Elementarteilchen auftreten können. Eine Entscheidung könnte man nur mit Hilfe der Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation erzielen.

Es entsteht die Frage, in welche Kategorie der Einsteinsche Weltäther gehört. Einstein will seinem Äther keine mechanische Eigenschaft erteilen; sein Äther ist also ein kontinuierliches Medium. Trotzdem pflanzen sich in ihm die Gravitations- und elektromagnetischen Erscheinungen mit einer endlichen Geschwindigkeit fort. Der Einsteinsche Weltäther ist also ein Unding!

¹⁾ A. a. O., S. 14. Vgl. auch H. Fricke, *Das Wesen der Schwerkraft*. Naturwiss. Wochenschr. (N. F.) 21, 513—517, 1922. Zur Klärung des Ätherproblems. Ebenda. Ein neuer Weg zur Aufklärung des Äther- und Schwerkraftproblems. Phys. ZS. 22, 636—639, 1921. Die neue Erklärung der Schwerkraft. Wolfenbüttel 1920.

²⁾ Hier nimmt H. Fricke entweder wahrscheinlich eine zu kleine Korrektur wegen Sonnenstrahlung oder Venus ist wirklich nur mit Eismassen bedeckt (?).

³⁾ M. Milankovitch, *Théorie mathématique des phénomènes thermiques produits par la radiation solaire*, S. 314. Paris 1920.

Einige neuere Messungen¹⁾ sind für den Frickeschen Wert nicht günstig; jedoch ist diese Frage noch nicht endgültig entschieden. Für andere Fixsterne, besonders diejenige der Klasse der Algolsterne, bekommt man zu kleine Oberflächentemperaturen und H. Fricke meint, daß ihre Dichten zu klein berechnet sind, was auch sehr wahrscheinlich ist²⁾. Jedoch bei den Riesen- und sehr kleinen Zwergsternen stoßen wir auf Schwierigkeiten. Für Beteiguze (α -Orionis) finden wir, daß sie eine Masse von rund 10^{39} g und eine Dichte von 0,015 haben müßte, dagegen sind nach der Eddingtonschen Theorie die Massen über 10^{35} g unmöglich³⁾; die Dichte des α -Orionis wäre dann etwa 0,0000015 und dies scheint mir zu wenig. Bei sehr kleinen Zwergsternen müßten wir annehmen, daß sie vorwiegend aus schweren radioaktiven (vielleicht noch unbekannten) Elementen gebaut sind, da wir sehr große Dichte finden werden⁴⁾. Trotzdem muß ich betonen, daß auch in diesem Falle des stationären Zustandes, welchen H. Fricke angenommen hat, wir noch nicht gezwungen sind, das Gesetz (27) zu verlassen und die spezielle Annahme (28) zu machen. Mit dieser Frage werden wir uns ein anderes Mal beschäftigen.

II.

5. Die hier entwickelte Theorie des Weltäthers führt uns zu äußerst wichtigen Folgerungen. Aus der Relation (25) folgt nämlich für die Masse M des Weltkörpers (des Protons und Elektrons):

$$M = \pm \frac{c_0^2 r}{k} \sqrt{\frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_0}}, \quad (30)$$

d. h. es existieren zwei Arten der Materie, nämlich positive und negative, und wir werden jetzt ihre Eigenschaften näher untersuchen. Da in der Relation (25) die Masse M im Quadrat vorkommt, so sehen wir, daß in der Nähe jeder Substanz die Temperatur des Weltäthers größer wird, als in unendlicher Entfernung. Die Schwerebeschleunigung, welche die *positive* Masse in der Ent-

¹⁾ Vgl. z. B. Nouvelles mesures de la radiation planétaire. Rev. d. Sc. pur. et appl. **34**, 2—3, 1923.

²⁾ Vgl. auch K. Graff, Astrophysik, S. 370. Leipzig 1922.

³⁾ Bei einer mündlichen Unterredung im vorigen Jahre teilte mir Herr Prof. Dr. W. Pogorzelski, Privatdozent an der Universität Warschau, mit, daß Eddington seine Rechnungen nicht ganz streng mathematisch durchgeführt hat und daß theoretisch wahrscheinlich auch größere Massen vorkommen könnten; eine genaue mathematische Behandlung sei nur mit Hilfe der Integralgleichungen möglich.

⁴⁾ Vgl. auch meine Referate in den Phys. Berichten **4**, 5—6, 1923.

fernung r von ihrem Mittelpunkte verursacht, ist durch die Relation (5) gegeben, nämlich:

$$g_+ = \frac{kM}{r^2} + q \frac{k^2 M^2}{c_0^2 r^3}; \quad (5)$$

dagegen die Beschleunigung, welche eine *negative* Masse einem Körper in der Entfernung r erteilt, wird:

$$g_- = -\frac{kM}{r^2} + q \frac{k^2 M^2}{c_0^2 r^3}. \quad (31)$$

D. h. die positive Materie wird anziehend wirken, die negative abstoßend. Somit haben wir auf Grund unserer elementaren Theorie der Gravitation und des Weltäthers theoretisch nicht nur eine anziehende, sondern auch eine abstoßende Kraft abgeleitet: mit anderen Worten: Gravitation und Levitation, oder Attraktion und Repulsion¹⁾. Es ist aber sehr wichtig, zu betonen, daß bei gleichen absoluten Beträgen der beiden Massen die anziehende Kraft immer etwas größer ist als die abstoßende Kraft, d. h. es wird

$$g_+ + g_- = 2q \frac{k^2 M^2}{c_0^2 r^3}. \quad (32)$$

Da diese resultierende Anziehungskraft umgekehrt proportional mit der dritten Potenz der Entfernung ist, so sind nach P. Ehrenfest²⁾ „die Kreisbahnen zwar natürlich auch noch möglich, aber bei jeder noch so kleinen Störung läuft der Planet längs einer Spirale in den Zentralkörper oder ins Unendlichferne“. Falls unsere Materie von beiden Massenarten gebaut ist, dann sind entweder positive Elementarteilchen in bedeutend größerer Anzahl vorhanden als die negativen; oder ist ihre Anzahl gleich groß, jedoch ist die Masse der positiven Elementarteilchen bedeutend größer als die Masse der negativen. Welcher Fall in der Wirklichkeit tatsächlich vorhanden ist, ist sehr schwer zu entscheiden; falls die positiven Elementarteilchen mit Protonen (H-Kern) identisch sind und die negativen mit Elek-

¹⁾ Dies wurde schon früher von verschiedenen Seiten vermutet. Vgl. z. B. J. H. Ziegler, Die wahre Einheit von Religion und Wissenschaft, S. 65, Zürich 1904, wo er auf Grund seiner Kosmogonie zu demselben Resultat gekommen ist. Streng mathematisch hat dies in seiner Kinematik des Äthers O. Wiener durchgeführt (vgl. Anm. 15), wo er auch Attraktion und Repulsion abgeleitet hat. Für positive und negative Masse hat er folgende Bezeichnung eingeführt (a. a. O., S. 42): schwerige oder barische Masse und gegenschwerige oder antibarische Masse. Nach Wiener sind für $M = 0$ auch unschwerige oder abarische Massen vorhanden, was auch bei uns theoretisch möglich ist, jedoch könnte eine solche Masse nie ein Gegenstand der Erfahrung sein.

²⁾ P. Ehrenfest, Welche Rolle spielt die Dreidimensionalität des Raumes in den Grundgesetzen der Physik? Ann. d. Phys. (4) 61, 440—446, 1920. S. 441.

tronen¹⁾, so hätten wir den zweiten Fall; es ist aber noch nicht sicher, ob auch Protonen und Elektronen von noch kleineren Elementarteilchen gebaut seien, und es ist bekannt, daß F. Ehrenhaft²⁾ schon Subelektronen experimentell nachweisen wollte.

6. Wir werden jetzt weitere Eigenschaften der positiven und negativen Massen suchen. Wie sich die Lichtgeschwindigkeit, die Dichte und der Druck im Äther in der Nähe der positiven oder barischen Massen ändert, haben wir schon untersucht, und fanden die Relationen (2), (8') und (14). Für die negativen oder antibarischen Massen werden wir haben für die Lichtgeschwindigkeit³⁾:

$$c_- = c_0 \left[1 + \frac{k M}{c_0^2 r} - (2 - q) \frac{k^2 M^2}{c_0^4 r^2} \right], \quad (33)$$

für die Ätherdichte:

$$\varrho_- = \varrho_0 \left[1 + \frac{k M}{c_0^2 r} - \frac{q + 1}{2} \frac{k^2 M^2}{c_0^4 r^2} \right] \quad (34)$$

und für den Druck im Äther:

$$p_- = p_0 \left[1 + \frac{k M}{c_0^2 r} - \frac{q - 1}{2} \frac{k^2 M^2}{c_0^4 r^2} \right]. \quad (35)$$

Daraus ersehen wir, daß in der Nähe der negativen oder antibarischen Masse die Lichtgeschwindigkeit, die Dichte und der Druck im Äther größer sind als in unendlicher Entfernung. Die negativen Massen üben auf den Äther nicht eine so große Wirkung als die positiven Massen, da in dem dritten Gliede M^2 vorkommt. *Es besteht also zwischen den positiven und negativen Massen keine ganz vollkommene Analogie, die Differenz ihrer Wirkungen ist äußerst klein.* Wenn dies nicht der Fall wäre, so hätten wir vielleicht in der Welt nur unschwerige oder abarische Massen ($M = 0$),

¹⁾ In diesem Falle wäre es möglich, Elektrizität und Gravitation von einem einzigen Standpunkte aus zu betrachten, was doch ein großer Vorteil wäre. Ich mache darauf aufmerksam, daß den ersten diesbezüglichen Versuch der Amerikaner A. Reuter dahl (1905) unternommen hat. Vgl. z. B.: A. Reuter dahl, First Attempt of the unification of Electricity and Gravitation (Abstract from a letter written to Prof. S. Mohorovičić), Univerzum I, Nr. 9—12, Zagreb 1923; dann S. Mohorovičić, Reuter dahl's Theory of Interdependence and general Relativity, Univerzum I, Nr. 9—12, Zagreb 1923, wo die notwendige Literatur angeführt ist. [Univerzum = The Journal of the Jugo-Slavian Institute of The Academy of Nations.]

²⁾ Vgl. z. B.: Felix Ehrenhaft, Über die Atomistik der Elektrizität und die Erscheinungen an einzelnen radioaktiven Probekörpern der Größenordnung 10^{-5} cm. Phys. ZS. **21**, 675—688, 1920. Dann: R. Bär, Über die scheinbaren Unterschreitungen des elektrischen Elementarquantums. Phys. ZS. **22**, 615—618, 1921.

³⁾ Alle Werte, welche für die negativen Massen gelten, haben als Index ein Minuszeichen.

so ist aber die Materie in der Welt doch vorhanden, wenn auch sehr spärlich im Raume verteilt; es scheint also, als wenn der Natur ein eigener Verstand innewohne.

7. Die fundamentale Relation (25) ermöglicht, die Hauptgrößen, welche den Weltäther und die Materie charakterisieren, mittels der Temperatur an einem Orte des Weltalls auszudrücken. Für die Masse haben wir schon die Relation (30) gefunden und wegen der bekannten Relation ¹⁾:

$$M = \frac{E}{c_0^2}, \quad (36)$$

wo E die gesamte Energie des Weltkörpers (des Protons, Elektrons usw.) bedeutet, folgt:

$$E = \pm \frac{c_0^4 r}{k} \sqrt{\frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_0}}, \quad (37)$$

wo wir das Zeichen $+$ oder $-$ wählen werden, je nachdem wir es mit positiver oder negativer Masse zu tun haben. Wir haben also auch zwei Arten der Energie: positive und negative. *Die gesamte Energie der Materie ist nur eine Funktion der Differenz der Temperatur des Weltäthers an einem beliebigen Orte und in unendlicher Entfernung.* Je größer diese Differenz, desto größer ist auch die gesamte Energie und die Masse der Materie. Für das Gravitationspotential erhält man:

$$\Phi = -c_0^2 \left(\pm \sqrt{\frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_0}} + \frac{q}{2} \frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_0} \right), \quad (38)$$

was auch in der Form

$$\Phi = -c_0^2 \cdot \Psi_{\pm}(\Theta) \quad (39)$$

geschrieben werden kann, wo:

$$\Psi_+(\Theta) = + \sqrt{\frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_0}} + \frac{q}{2} \frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_0}, \quad (40_1)$$

$$\Psi_-(\Theta) = - \sqrt{\frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_0}} + \frac{q}{2} \frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_0}. \quad (40_2)$$

Für die Beschleunigung, verursacht durch die Attraktion oder Repulsion, erhält man:

$$g_{\pm} = \frac{c_0^2}{r} \left(\pm \sqrt{\frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_0}} + q \frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_0} \right), \quad (41)$$

für die Lichtgeschwindigkeit in der Nähe der Materie:

$$c_{\pm} = c_0 \left[1 \mp \sqrt{\frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_0}} - (2 - q) \frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_0} \right], \quad (42)$$

¹⁾ Diese Relation werden wir später auf eine ganz einfache Art ableiten.

für die Dichte des Äthers:

$$\varrho_{\pm} = \varrho_0 \left[1 + \sqrt{\frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_0}} - \frac{q+1}{2} \frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_0} \right], \quad (43)$$

und für den Druck im Äther:

$$p_{\pm} = p_0 \left[1 \mp \sqrt{\frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_0}} - \frac{q-1}{2} \frac{\Theta - \Theta_0}{\Theta_0} \right]. \quad (44)$$

Es ist wichtig, zu betonen, daß die Größen, welche die Materie charakterisieren — und dies sind M , E und g —, Funktionen von zwei Variablen r und Θ sind; dagegen sind die Größen, welche den Weltäther charakterisieren — und dies sind Φ , c , ϱ und p —, Funktionen nur von einer Variablen Θ . Somit haben wir die Haupteigenschaften der Materie und des Weltäthers abgeleitet, jedoch müssen wir nur noch einen Schritt weiter gehen.

III.

8. Es bleibt uns noch die schwerste Aufgabe übrig, nämlich eine mechanische Erklärung für die Gravitation zu geben und die Attraktions- und Repulsionskraft auch auf Grund dieser Vorstellung abzuleiten. Wir müssen uns aber erinnern, daß in dem Gravitationsfelde, d. h. in der Umgebung einer Masse M , der Druck im Äther an verschiedenen Orten allgemein verschieden groß ist. Haben wir also an einem Orte das Elementarteilchen (Proton, Elektron usw.) der positiven oder negativen Materie mit der Masse μ (Fig. 1), dann wird auf der einen Seite in der Entfernung r auf das Elementarteilchen der Druck p wirken und auf der anderen in der Entfernung $r_1 = r + \frac{4}{3}r_0$, wo r_0 der Halbmesser des Elementarteilchens ist, der Druck p_1 . Die Entfernung r reicht bis ein Drittel des Halbmessers in das Elementarteilchen hinein, da wir den mittleren Druck auf jede Halbkugel des Elementarteilchens berechnen müssen; ebenso reicht die Entfernung r_1 bis fünf Drittel des Halbmessers in das Elementarteilchen hinein. Ist M eine positive oder barische Masse, dann wird $p_1 > p$; ist dagegen M eine negative Masse, so wird $p_1 < p$. Es wird deshalb die Differenz des gesamten Druckes auf beide Halbkugeln des Elementarteilchens sein:

$$\bar{P}_{\pm} = r_0^2 \pi (p_1 - p). \quad (45)$$

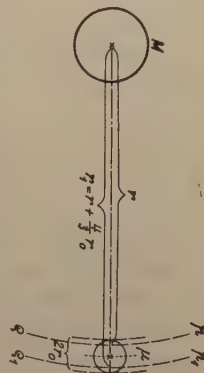


Fig. 1.

Ist \bar{P} positiv, dann haben wir Anziehungskraft \bar{P}_+ , ist \bar{P} negativ, haben wir Abstoßungskraft P_- . Andererseits wird aus (45), mit Rücksicht auf (14) und (35):

$$\bar{P}_\pm = r_0^2 \pi \left\{ p_0 \left[1 \mp \frac{kM}{c_0^2 r_1} - \frac{q-1}{2} \frac{k^2 M^2}{c_0^4 r_1^2} \right] - p_0 \left[1 + \frac{kM}{c_0^2 r} - \frac{q-1}{2} \frac{k^2 M^2}{c_0^4 r^2} \right] \right\}, \quad (46)$$

oder, da $r_1 = r + \frac{4}{3} r_0$ ist, so wird

$$P_\pm = r_0^2 \pi p_0 \left[+ \frac{kM}{c_0^2 r(r + \frac{4}{3} r_0)} + \frac{q-1}{2} \frac{k^2 M^2}{c_0^4 r^2 (r^2 + \frac{8}{3} r_0 r + \frac{16}{9} r_0^2)} \right]. \quad (47)$$

Der Halbmesser des Elementarteilchens r_0 ist bekanntlich äußerst klein, deshalb können wir im ersten Nenner $\frac{4}{3} r_0$ und im zweiten $\frac{16}{9} r_0^2$ vernachlässigen; wir haben dann:

$$\bar{P}_\pm = \frac{4}{3} r_0^3 \pi p_0 \left[\pm \frac{kM}{c_0^2 r^2} + (q-1) \frac{k^2 M^2}{c_0^4 r^3} \frac{r + \frac{2}{3} r_0}{r + \frac{8}{3} r_0} \right]. \quad (48)$$

Da auch in zweiter Annäherung

$$\frac{r + \frac{2}{3} r_0}{r + \frac{8}{3} r_0} = 1 \quad (49)$$

ist, so wird (48) endlich die Form annehmen:

$$\bar{P}_\pm = \frac{4}{3} r_0^3 \pi \frac{p_0}{c_0^2} \left[\pm \frac{kM}{r^2} + (q-1) \frac{k^2 M^2}{c_0^2 r^3} \right]. \quad (50)$$

Andererseits haben wir für die Attraktions- und Repulsionskraft bekanntlich

$$P_\pm = |\mu| \cdot g_\pm \quad (51)$$

oder:

$$P_\pm = |\mu| \cdot \left[\pm \frac{kM}{r^2} + q \frac{k^2 M^2}{c_0^2 r^3} \right], \quad (51a)$$

und wir haben schon in einer früheren Arbeit betont¹⁾, daß das dritte Newtonsche Gesetz von der Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung nur in erster Annäherung gilt. Jetzt werden wir (51a) mit (50) vergleichen und wir sehen auf den ersten Blick, daß wir setzen können:

$$|\mu| = \frac{4}{3} r_0^3 \pi \frac{p_0}{c_0^2}, \quad (52)$$

oder, mit Rücksicht auf (13):

$$|\mu| = \frac{4}{3} r_0^3 \pi \varrho_0, \quad (53)$$

und dies ist eine äußerst wichtige und ganz neue Relation für den absoluten Betrag der Masse μ des Elementarteilchens der Materie, welche bis jetzt noch keine Theorie geliefert hat. Wir werden gleich sehen, was uns diese letzte Formel über das Wesen der Materie sagt

¹⁾ Vgl. Anm. 2, S. 151.

und wodurch sich die positive und negative Materie voneinander unterscheiden. Das Elementarteilchen oder Uratom der positiven oder bari-schen, sowie der negativen oder antibarischen Materie hat dieselbe mittlere Dichte ϱ_0 wie auch der Äther in unendlicher Entfernung von der betreffenden Art der Materie. Wenn wir uns aber der Relationen (8') und (34) erinnern, welche uns die Verteilung der Ätherdichte in der Umgebung der Materie angeben, so sehen wir, daß das positive Elementarteilchen (Uratom) eine relative Verdichtung des Äthers ist, und das negative Elementarteilchen (Uratom) eine relative Verdünnung des Äthers in einem sehr kleinen Raunteile ist. Über die Verteilung der Ätherdichte und der Ätherteilchen innerhalb eines Elementarteilchens sagen uns unsere Formeln gar nichts, zu diesem Zwecke müßten wir eine Kinematik des diskontinuierlichen Äthers entwickeln, was wir auch in einer weiteren Arbeit machen werden.

9. Bevor wir unser Resultat (50) weiter diskutieren, werden wir uns mit den Relationen (52) und (53) befassen, da sie uns ermöglichen, den Druck im Äther und die Ätherdichte in unendlicher Entfernung von der Materie, wo kein Gravitationsfeld vorhanden ist, zu berechnen. Selbstverständlich können wir zu diesem Zwecke nur ein Elementarteilchen verwenden, denn es stehen uns vorläufig zur Verfügung nur Proton und Elektron. Wir rechnen nach den Formeln:

$$p_0 = \frac{3}{4} \frac{|\mu| \cdot c_0^2}{r_0^3 \pi} \quad (54)$$

und

$$\varrho_0 = \frac{3}{4} \frac{|\mu|}{r_0^3 \pi} \quad (55)$$

Für Proton (H-Kern) haben wir:

$$p_0 = 0,2387 \frac{1,66 \cdot 10^{-24} \cdot 9 \cdot 10^{20}}{4,291 \cdot 10^{-48}} = 8,28 \cdot 10^{43} \text{ CGS,}$$

$$\varrho_0 = 0,2387 \frac{1,66 \cdot 10^{-24}}{4,291 \cdot 10^{-48}} = 9,2 \cdot 10^{22} [\text{g/cm}^3].$$

Dagegen bekommt man für ein Elektron:

$$p_0 = 0,2387 \frac{9 \cdot 10^{-28} \cdot 9 \cdot 10^{20}}{27 \cdot 10^{-39}} = 7,16 \cdot 10^{30} \text{ CGS,}$$

$$\varrho_0 = 0,2387 \frac{9 \cdot 10^{-28}}{27 \cdot 10^{-39}} = 7,96 \cdot 10^9 [\text{g/cm}^3].$$

Wenn wir die beiden Resultate für Proton und Elektron vergleichen, so sehen wir sofort, daß sie ganz verschieden sind. Es sind also zwei Möglichkeiten vorhanden: Es existieren zwei Arten des

Weltäthers, nämlich ein Äther für die Gravitationserscheinungen und ein anderer für die elektromagnetischen Erscheinungen, was weniger wahrscheinlich ist; oder sind Elektronen und vielleicht auch Protonen keine Elementarteilchen der negativen und positiven Materie, was viel wahrscheinlicher wird¹⁾. Bei unseren experimentellen Untersuchungen sind wir also wahrscheinlich bei den letzten Bausteinen der Welt noch nicht angelangt. Es ist aber trotzdem möglich, daß Protonen und Elektronen die letzten Elementarteilchen der positiven und negativen Materie sind, und da sie der Zahl nach gleich viele sind, so werden sich die Felder der beiden Materienarten superponieren und wir hätten einen inneren Druck oder Spannung im Weltäther von der Ordnung 10^{36} und eine Ätherdichte von rund 10^{15} [g/cm³]; selbstverständlich sind diese Zahlen nicht genau. Bis jetzt wurde die Spannung im Äther auf rund 10^{33} und die Dichte des Äthers auf rund 10^{12} geschätzt, was man auch mit unseren Resultaten in Einklang bringen könnte, wenn man bedenkt, daß die Masse des Elektrons über 1000mal kleiner ist als die des Protons; jedoch müssen wir berücksichtigen, daß die ganze Masse des Elektrons und des Protons nicht nur auf dem Volumen innerhalb seines Umfanges beruht²⁾, wie wir dies angenommen haben. Für die Elementarteilchen der positiven und negativen Materie, welche die Masse μ_+ und μ_- und die Halbmesser r_+ und r_- haben, müssen, auf Grund der Relation (55), folgende Verhältnisse bestehen:

$$|\mu_+| : |\mu_-| = r_+^3 : r_-^3, \quad (56)$$

welchen Proton und Elektron nicht Genüge leisten.

Das Wesen der Materie haben wir hier nicht kinetisch, sondern statisch gedeutet als Spannungszentra; warum aber im Äther solche Spannungszentra existieren und wie sie entstanden sind, darauf können wir vorläufig nichts Bestimmtes antworten, darüber werden wir vielleicht ein anderes Mal reden.

¹⁾ Als diese Arbeit schon längst abgeschlossen war, wurde ich auf eine Arbeit von E. Reichenbächer (Träge, schwere und felderzeugende Masse. ZS. f. Phys. 15, 276—279, 1923) aufmerksam gemacht, wo dieser Autor auf ganz anderem Wege zu demselben Resultat gelangte (a. a. O., S. 278—279). Jedoch hat unsere Theorie erlaubt, etwas über den Zustand im Innern der Protonen und Elektronen zu erfahren, was in den modernen vierdimensionalen Gravitationstheorien nicht der Fall ist; dort ist das Innere der Elementarteilchen für uns unerreichbar (vgl. E. Reichenbächer, Bemerkung zu der Arbeit von Kornel Lanczos: Zum Rotationsproblem der allgemeinen Relativitätstheorie. ZS. f. Phys. 15, 273—275, 1923, besonders S. 274).

²⁾ Vgl. z. B. Sir Oliver Lodge, Der Weltäther. Deutsch von H. Barkhausen. Besonders S. 57 u. ff. Braunschweig 1911.

10. Um überhaupt die Tragweite unserer Resultate zu prüfen, werden wir uns erinnern, daß man in der Elektrizitätslehre für die Masse μ des Elektrons und Protons folgende Formel gefunden hat¹⁾:

$$\mu = \frac{e^2}{c_0^2 r_0}, \quad (57)$$

wo e die elektrische Ladung des Elektrons oder Protons bedeutet. Vergleichen wir die Relationen (52) und (57), so erhalten wir für die Ladung, welche wir an der Oberfläche des Elementarteilchens verteilt denken könnten, folgende Relation:

$$e = \pm 4 r_0^2 \pi \sqrt{\frac{p_0}{12\pi}} \quad (58)$$

oder für die absolute Ladung²⁾:

$$e_a = \frac{e}{c}, \quad (59)$$

mit Rücksicht auf (13) unmittelbar:

$$e_a = \pm 4 r_0^2 \pi \sqrt{\frac{q_0}{12\pi}} \quad (60)$$

und diese Relation ist ein Analogon zur Relation (58). Wir könnten jetzt diese Formeln für die Bestimmung von p_0 und q_0 verwenden, oder, falls es uns einmal gelingen wird, auf ganz experimentellem Wege und unabhängig von den hier verwendeten Formeln die Dichte des Äthers ϱ_0 oder den inneren Druck p_0 zu bestimmen, so werden wir diese Formeln für die Bestimmung der Elementarladung verwenden können³⁾. Wenn also nur ein Äther existiert, nicht nur für die Gravitationserscheinungen, sondern auch für die elektromagnetischen Erscheinungen, dann werden zwischen den Ladungen der Elementarteilchen folgende Verhältnisse bestehen:

$$e_+ : e_- = r_+^2 : r_-^2, \quad (61)$$

$$\mu_+^2 : \mu_-^2 = e_+^2 : e_-^2. \quad (62)$$

¹⁾ M. Born, Der Aufbau der Materie. Drei Aufsätze über moderne Atomistik und Elektronentheorie, S. 10. Berlin 1920.

²⁾ Vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, S. 9 u. 18. 3. Aufl. Braunschweig 1922.

³⁾ Es sind mir bis jetzt nur zwei Theorien bekannt, wo die Ladung e theoretisch berechnet wurde, und zwar die Feinstrukturtheorie der Spektrallinien von A. Sommerfeld (vgl. Anmerkung 31, S. 640 u. ff.), dann die Reuterdahlsche Relativitätstheorie (vgl. A. Reuterdahl, Scientific Theism versus Materialism. The Space-Time Potential, S. 240—241. New York 1920). Die Reuterdahlsche Theorie liefert $e = 4,775 \cdot 10^{-10}$ CGS und dieser Teil seiner Theorie ist sehr beachtenswert. Wenn wir in unsere Formel (58) und (60) von uns gefundene Werte für p_0 und q_0 für Elektron und Proton einsetzen, so bekommen wir in beiden Fällen dieselben richtigen Werte für e und e_a , wie natürlich nicht anders zu erwarten war.

Es ist aber auch möglich, wie wir dies schon betont haben, daß Protonen und Elektronen wirklich die letzten Bestandteile der Materie sind, nur haben sie auf den Äther eine ganz verschiedene Wirkung und liefern verschiedene Werte für p_0 und q_0 . Wie wir sehen, haben uns unsere Betrachtungen der Erkenntnis der Materie und des Weltuntergrundes sehr nahe geführt und sie haben uns eine ganz neue Perspektive eröffnet.

Wir werden noch bemerken, daß man, auf Grund der bekannten Relation (36) und (52), für die gesamte Energie ε des Elementarteilchens der Materie haben wird:

$$\varepsilon = \frac{4}{3} r_0^3 \pi p_0, \quad (63)$$

was auch physikalisch ganz verständlich ist.

11. Es ist noch notwendig, unser Resultat (50) weiter zu diskutieren. Da die Relation (52) besteht, so ist damit die anziehende oder abstoßende Kraft theoretisch abgeleitet. Diese Kraft ist in erster Annäherung gleich derjenigen, welche aus dem Newtonschen und Coulombschen Gesetze folgt, ihre genaue Form ist durch die Relation (51a) gegeben, wie wir dies früher in einer Arbeit gezeigt haben. Die Differenz beträgt:

$$P_{\pm} - \bar{P}_{\pm} = |\mu| \frac{k^2 M^2}{c_0^2 r^3}, \quad (64)$$

oder, mit anderen Worten, um diesen Betrag haben wir die Attraktions- und Repulsionskraft zu klein bzw. zu groß bestimmt. Aber wir werden uns gleich überzeugen, daß dies auch richtig gewesen war, da wir noch eine Kraft nicht in Rechnung gezogen haben, was wir sofort tun werden.

Wir haben den Weltäther als eine kompressible Flüssigkeit aufgefaßt, in welcher Longitudinalwellen möglich sind, die wir schlechthin als Gravitationswellen bezeichnen werden. Selbstverständlich ist, daß wir diese Expansionswellen mathematisch behandeln müssen, sowie den Druck, welchen sie auf das Elementarteilchen ausüben. Da die Materie fortwährend gegen den Weltäther sich bewegt, so werden sich die Unregelmäßigkeiten im Äther mit der Lichtgeschwindigkeit c fortpflanzen. Andererseits ist es bekannt, daß sich nicht nur alle Weltkörper bewegen, sondern auch die Elementarteilchen in ihnen. Es werden sich also von jedem Weltkörper (Elementarteilchen usw.) longitudinale Wellen nach allen Seiten fortpflanzen, welche wir nach unserer Auffassung der Struktur des Äthers als atmosphärische Wellen behandeln können. Umgekehrt, jeder Körper wird die strahlende

Gravitationsenergie absorbieren müssen. Wir bezeichnen nach üblicher Art:

$$\varrho = \varrho_0(1 + s), \quad (65)$$

$$p = p_0(1 + n), \quad (66)$$

wo s und n aus den Relationen (8') und (14) bzw. (34) und (35) berechnet werden können. Da wir angenommen haben, daß der Weltäther in der Umgebung des Weltkörpers oder Elementarteilchens sich wie ein Gas im Gleichgewicht befindet, und zwar unter gewissen konstanten Kräften, die das Potential Φ besitzen, so werden die hydrodynamischen Gleichungen für kleine Bewegungen — da nur solche vorkommen können — lauten¹⁾:

$$\left. \begin{aligned} \varrho_0 \frac{\partial w}{\partial t} &= -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\varrho}{\varrho_0} \frac{\partial p_0}{\partial r} - \varrho_0 \frac{\partial \Phi_0}{\partial r}, \\ \varrho_0 \frac{\partial s}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial r}(\varrho_0 w). \end{aligned} \right\} \quad (67)$$

Da die Größen p_0 , ϱ_0 und Φ_0 die Werte für die unendliche Entfernung von der Materie angeben, so sind sie konstant und außerdem ist $\Phi_0 = 0$. Das System (67) wird sich auf die Form reduzieren:

$$\left. \begin{aligned} \varrho_0 \frac{\partial w}{\partial t} &= -\frac{\partial p}{\partial r}, \\ \frac{\partial s}{\partial t} &= -\frac{\partial w}{\partial r}. \end{aligned} \right\} \quad (67_1)$$

Daraus folgt auch in zweiter Annäherung²⁾:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 s}{\partial r^2} \quad (68)$$

¹⁾ Vgl. H. Lamb, Lehrbuch der Hydrodynamik. Deutsch von J. Friedel. S. 638—640. Leipzig und Berlin 1907.

²⁾ Wir bekommen nämlich:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 s}{\partial r^2} + 2c \frac{\partial c}{\partial r} \frac{\partial s}{\partial r}$$

und das zweite Glied auf der rechten Seite können wir, mit Rücksicht auf (8') und (34), auch in zweiter Annäherung vernachlässigen.

Oder wir könnten die erste Gleichung (67₁) auch in der Form schreiben

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -c_0^2 \frac{\partial n}{\partial r}$$

und auf diese Weise erhalten:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial t^2} = c_0^2 \frac{\partial^2 n}{\partial r^2};$$

da aber mit großer Annäherung die Relation besteht:

$$c_0^2 \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} = c^2 \frac{\partial^2 s}{\partial r^2},$$

so bekommen wir wieder in zweiter Annäherung die Gleichung (68).

und die Lösung dieser Gleichung ist, mit Rücksicht auf (8') und (34), gegeben durch:

$$s_{\pm} = \pm \frac{kM}{c_0^2 r} \cos(ct - r). \quad (69)$$

Diese Expansionswellen pflanzen sich fort mit der Lichtgeschwindigkeit c . Der Druck P' , welchen diese Wellen auf das Elementarteilchen ausüben, ist proportional dem Quadrate der Amplitude, also $\frac{k^2 M^2}{c_0^4 r^2}$, und der Energie des Elementarteilchens in dieser Entfernung,

also auch $\frac{|\mu| \cdot c_0^3}{r}$. Somit haben wir:

$$P' = |\mu| \cdot \frac{k^2 M^2}{c_0^2 r^3} \quad (70)$$

und dies ist mit der Relation (64) identisch. Wenn wir diese Kraft noch zur früher berechneten Kraft (50) addieren, so erhalten wir unmittelbar unser Gesetz (51a), welches wir schon früher unabhängig von der hier entwickelten Theorie erhalten haben. Somit können wir sagen: *Die Attraktions- oder Repulsionskraft ist die Resultante zweier Kräfte: erstens des hydrostatischen Druckes im Äther, und zweitens des Druckes, welchen die Longitudinalwellen im Äther auf jeden Körper ausüben. Der letztgenannte hydrodynamische Druck ist äußerst klein gegen den hydrostatischen Druck im Äther, welchen wir als Hauptursache der Attraktion und Repulsion ansehen können.* Wie erwähnt, hat einen ähnlichen Gedanken schon Newton aufgeworfen, worauf ich erst nachträglich aufmerksam gemacht wurde.

Jetzt können wir sofort die Tatsache erklären, warum alle Körper im Gravitationsfelde dieselbe Beschleunigung erfahren. Da alle Körper aus gleichen Elementarteilchen (Uratomen) gebaut sind, so wird jedem Elementarteilchen dieselbe Beschleunigung erteilt, worauf ich schon vor zwei Jahren aufmerksam gemacht habe¹⁾. Es taucht aber noch die Frage auf, ob die Rotation des Weltkörpers oder der Elementarteilchen irgend einen Einfluß auf den Äther hat, und umgekehrt. Da jeder Körper aus diskreten Elementarteilchen besteht, so wird seine Rotation doch Veränderungen im Äther hervorrufen, welche umgekehrt einen Einfluß auf den rotierenden Körper ausüben werden. So werden Zentrifugalkräfte entstehen, welche wie die Gravitationskraft ihren Ursprung im Äther haben werden, und einen ähnlichen Gedanken hat schon z. B. E. Gehrcke aufgeworfen²⁾. Ob aber die

¹⁾ S. Mohorovičić, Die Folgerungen der allgemeinen Relativitätstheorie und die Newtonsche Physik. Naturwiss. Wochenschr. (N. F.) 20, 738, 1921.

²⁾ E. Gehrcke, Zur Kritik und Geschichte der neueren Gravitationstheorien. Ann. d. Phys. (4) 51, 119—124, 1917.

Rotation des Weltkörpers einen wesentlichen Einfluß auf die Gravitation haben wird, wie dies z. B. H. Fricke vertritt, darüber kann man vorläufig nichts Bestimmtes sagen; die Rotation der Weltkörper werde ich in einer späteren Arbeit einer strengeren mathematischen Behandlung auf Grund meiner Theorie unterziehen. In dieser Arbeit haben wir nur die Grundgedanken unserer Theorie dargelegt.

IV.

12. Vor einiger Zeit hat Hr. Karl Bollert¹⁾ das „homogene“ Gravitationsfeld und die Lorentzkontraktion vom Standpunkte der Einsteinschen Relativitätstheorie untersucht, wozu ich einige Bemerkungen veröffentlicht habe²⁾, indem ich darauf aufmerksam machte, daß auch meine elementare Theorie der Gravitation³⁾ zu denselben Folgerungen führt. Unlängst hat aber Herr K. Bollert auf meine Bemerkung geantwortet⁴⁾, indem er gesagt hat (S. 189): „... Was die Sache selbst betrifft, so halte ich die Formeln, die Herr Mohorovičić in dieser Kritik aus seiner Arbeit den meinigen gegenüberstellt, für unrichtig. Wenn der Verf. sie zum Teil wenigstens für identisch mit den meinigen hält, so beruht das auf einem Irrtum ...“ Jedoch hat Herr K. Bollert meine Theorie der Gravitation durch die Brille der Einsteinschen Theorie betrachtet⁵⁾. Selbstverständlich, wenn wir die Einsteinsche Relativitätstheorie als ein Dogma betrachten, dann ist nicht nur meine, sondern auch die Newtonsche, Wiechertsche⁶⁾, Maillardsche⁷⁾, Wienersche⁸⁾ usw.

¹⁾ Karl Bollert, Das homogene Gravitationsfeld und die Lorentztransformation. ZS. f. Phys. **10**, 256—266, 1922.

²⁾ Siehe Anm. 1, S. 34.

³⁾ Siehe Anm. 2, S. 34.

⁴⁾ Karl Bollert, Die Entstehung der Lorentzverkürzung und die strenge Behandlung des Uhrenparadoxons. (Mit einer Antwort an Herrn Stjepan Mohorovičić.) ZS. f. Phys. **12**, 189—206, 1922.

⁵⁾ Einen ähnlichen Fehler hat auch K. Vogtherr (Über Aberration und Michelsonversuch. Astron. Nachr. **217**, Nr. 5203) begangen und teilweise auch J. Wodetzky (Über Lichtstrahlenkrümmung, Spektrallinienverschiebung und Krümmungsradius des Universums im Anschlusse an Poisson. Astron. Nachr. **217**, Nr. 5204), indem die beiden Herren meine Ableitung der Verschiebung der Spektrallinien in der Newtonschen Physik (Ann. d. Phys. **66**, 227, 1921) kritisiert haben, wo ich absichtlich das Licht als einen Massenpunkt behandelt und die Undulationstheorie umgangen habe. Nur die letztgenannte Annahme könnte man angreifen, nicht aber die mathematische Ableitung.

⁶⁾ E. Wiechert, Die Gravitation als elektrodynamische Erscheinung. Ann. d. Phys. (4) **63**, 302—381, 1920.

⁷⁾ L. Maillard, Cosmogonie et gravitation. Deux mémoires. Faculté des scienc. de l'univers. de Lausanne, 1922.

⁸⁾ Siehe Anm. 3, S. 39. Bei dieser Gelegenheit muß ich aufmerksam machen auf die großartige Konzeption einer neuen Äthertheorie von T. J. J. See (New

Theorie der Gravitation unrichtig und wertlos. Wenn wir aber über die Unhaltbarkeit irgend einer der hier erwähnten Theorien sprechen wollten, dann bin ich überzeugt, daß die Einsteinsche Theorie dabei am schlimmsten wegkommen möchte. Meine elementare Theorie der Gravitation ist sehr einfach und durchsichtig, dagegen ist die Einsteinsche Relativitätstheorie durch und durch undurchsichtig und es ist deshalb sehr schwer, ihre Resultate zu kontrollieren; es ist deshalb kein Wunder, daß einige Forscher auch Fehler gemacht haben, und es wird heutzutage noch über manche fundamentale Fragen gestritten¹⁾.

Herr K. Bollert behauptet, daß in meiner Formel

$$1 + \frac{gx}{c^2} = \sqrt{1 + \frac{g^2 t^2}{c^2}} \quad (71)$$

meine Größe g mit seiner Größe γ identisch ist, während ich ausdrücklich betonte (1. Zeile auf S. 90 meiner Kritik), daß $g = \gamma_0$. Weiter sagt Herr K. Bollert in seiner Anmerkung: „... Hier liegt aber ein prinzipielles Mißverständnis vor, denn in allen meinen Formeln ist x der Abstand vom Koordinatenanfangspunkt.“ Wenn Herr K. Bollert meine beiden Arbeiten genauer durchstudiert hätte, so würde er sehen, daß auch bei mir x den Abstand vom Koordinatenanfangspunkt bedeutet. Daß meine Untersuchung über die Gravitation richtig ist, beweist auch eine unlängst veröffentlichte Arbeit von H. Malet²⁾³⁾.

Ich habe hervorgehoben, daß meine elementare Theorie der Gravitation zu demselben vierdimensionalen Linienelement führt, wie die Einsteinsche allgemeine Relativitätstheorie für den Fall eines „homogenen“ Gravitationsfeldes, und ich habe gefunden⁴⁾:

$$ds^2 = e^{2ax_1} (dx_4^2 - dx_1^2) - dx_2^2 - dx_3^2, \quad (72)$$

Theory of the Aether), von welcher bis jetzt in den Astron. Nachr. sieben große Beiträge erschienen sind.

¹⁾ Vgl. z. B. George Jaffé, „Ruhmasse“ und „Masse der Bewegung“ im statischen Gravitationsfelde. Phys. ZS. **23**, 337—340, 1922. Dann Friedrich Kottler, Über Einsteins Äquivalenzhypothese und die Gravitation. Ann. d. Phys. (4) **50**, 955—972, 1916. Es könnte schon eine Menge von solchen Beispielen angeführt werden.

²⁾ H. Malet, Une nouvelle formule de la „Relativité“. Revue gen. d. Sc. pur. et appl. **34**, 110—116, 1923. Vgl. besonders S. 112.

³⁾ Hier muß ich betonen, daß wir auch auf Grund des Newtonschen Attraktionsgesetzes eine ähnliche Theorie des Äthers und der Materie aufstellen könnten, indem wir in (5) und (2) $g = 0$ und $c = c_0$ (konst.) einsetzen. Unsere Theorie ist etwas allgemeiner.

⁴⁾ Die entsprechende Formel (XIV) in meiner Kritik (Anm. 1, S. 34) ist durch einen Druckfehler etwas entstellt.

wo in erster Annäherung

$$V = \frac{c}{c_0} = e^{ax_1} = 1 + \frac{\gamma_0}{c_0^2} x_1. \quad (73)$$

Dagegen hat Herr K. Bollert dem vierdimensionalen Linien-
element folgende Form gegeben:

$$ds^2 = \left(1 + \frac{\gamma_0 x_1}{c_0^2}\right)^2 dx_4^2 - (dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2) \quad (74)$$

und ich habe Herrn Bollert vorgeworfen, daß im „homogenen“ Gravitationsfelde die euklidische Geometrie nicht mehr gilt¹⁾. Inzwischen behauptet Herr K. Bollert, daß vom Standpunkte der Einsteinschen Relativitätstheorie sein Wert für ds^2 in seiner Form unbestimmt sei, und „man kann ihn z. B., indem man für x_1 eine andere Variable einführt, auch so umformen, daß die beiden ersten Glieder entgegengesetzt gleiche Koeffizienten haben“. Dazu bemerke ich, daß dafür folgende Transformationsgleichung notwendig wäre:

$$x_1 = c_0 x'_1 \left(1 + \frac{\gamma_0 x'_1}{2 c_0^2}\right), \quad (77)$$

welche doch irgendwelche physikalische Bedeutung haben müßte. Hier könnten wir unwillkürlich der Einsteinschen allgemeinen Relativitätstheorie vorwerfen, daß sie eine wahre Flut verschiedener Koordinatensysteme erzeugt²⁾.

Es ist sehr wichtig, zu betonen, daß meine elementare Theorie der Gravitation in erster Annäherung auch zur Relation (73) führt. Damals habe ich für die Lichtgeschwindigkeit im Gravitationsfelde gefunden³⁾:

$$c = c_0 \left(1 - \frac{g^2 t^2}{2 c_0^2} + \frac{5}{8} \frac{g^4 t^4}{c_0^4}\right) \quad (78)$$

oder für kleine Werte von t :

$$c = c_0 \left(1 - \frac{\gamma t^2}{2 c_0^2}\right) \quad (79)$$

¹⁾ Das vierdimensionale Linienelement hat bekanntlich im allgemeinen Falle folgende Form:

$$ds^2 = V^2 dx_4^2 - d\sigma^2, \quad (75)$$

wo

$$d\sigma^2 = \sum_{i,k=1}^3 \gamma_{ik} dx_i dx_k, \quad \left(\begin{array}{l} g_{ik} = -\gamma_{ik} \quad (i, k = 1, 2, 3), \\ g_{4i} = g_{i4} = 0, \quad g_{44} = V^2. \end{array} \right) \quad (76)$$

Die Koeffizienten γ_{ik} beschreiben die von Punkt zu Punkt bestehende Geometrie. (Vgl. A. Kopff, Grundzüge der Einsteinschen Relativitätstheorie, S. 138. Leipzig 1921.)

²⁾ E. L. Heidenreich, Reuterdaahl versus Einstein. The Dearborn Independent 3, 25, 1922. Dann E. Reichenbächer, Massenunabhängige Schwerefelder in der allgemeinen Relativitätstheorie. Phys. ZS. 22, 634—636, 1921.

³⁾ Ann. 2, S. 148.

und daraus ¹⁾:

$$c = c_0 \left(1 + \frac{v_0 x_1}{c_0^2} \right), \quad (80)$$

welche mit der Relation (73) identisch ist.

Ich hoffe, daß nach dieser Erklärung Herr K. Bollert den Wert meiner Theorie nicht mehr ableugnen wird, außer, wenn er meine Theorie *nur* vom dogmatischen Standpunkte der Einsteinschen Relativitätstheorie betrachten wird. Es wird deshalb notwendig sein, auch einige kritische Bemerkungen zur Relativitätstheorie zu machen.

13. In der jetzt so modernen Relativitätstheorie hat bekanntlich Minkowski die Palágyische Idee, daß unsere Welt eine vierdimensionale Raumzeitmannigfaltigkeit sei, verwendet und mathematisch durchgeführt. Diese Anschauung hat auch Einstein in seine allgemeine Relativitätstheorie übernommen. Nach dieser Anschauung ist unsere vierdimensionale Welt unbeweglich und tot, d. h. es existiert in ihr keine Bewegung der Materie. Dagegen bewegen sich in dieser Welt nur Beobachter längs der vierten (zeitlichen) Dimension und sehen in jedem Momente nur eine andere dreidimensionale Projektion dieser Welt. Dabei sehen sie Bewegungen, welche in der Wirklichkeit gar nicht existieren, also ähnlich wie im Kino ²⁾. Nicht nur alle Bewegungen, sondern auch alle Kräfte sind nur fiktiv. In der Welt existiert nur die tote und unbewegliche Materie in der Form von sehr verwickelten Weltfäden. Wenn ein Beobachter denkt, er habe einen Gegenstand durch eigenen Willen in Bewegung gesetzt, dann ist das ein Irrtum und eine Selbsttäuschung. Ein jeder Beobachter hat seine eigene Welt ³⁾ und sein Wille ist notwendig vollkommen determiniert. Jedoch haben uns weder Minkowski noch andere Relativitätstheoretiker gesagt, was für transmundane Wesen diese Beobachter sind. Sind sie vielleicht unsterblich und ewig? Aber anstatt solche Fragen weiter zu stellen, werden wir lieber diese solipsistisch-fatalistische Anschauung ablehnen, da sie eine reine metaphysisch-mathematische Spekulation ist, welche mit der Erfahrung gar nichts gemeinsames hat. Somit werden wir nie zu den Folgerungen

¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 88. Hier mache ich aufmerksam, wenn x_1 positiv ist, daß v_0 negativ sein muß, und umgekehrt. Es ist nämlich $c < c_0$.

²⁾ Darüber habe ich ausführlich in meiner Broschüre gesprochen: Die Einsteinsche Relativitätstheorie und ihr mathematischer, physikalischer und philosophischer Charakter. (Kroatisch.) S. 17. Zagreb 1922/23. Deutsche Ausgabe Berlin und Leipzig, W. de Gruyter & Co., 1923.

³⁾ Darauf hat zuerst aufmerksam gemacht E. Gehrecke, Die erkenntnistheoretischen Grundlagen der verschiedenen physikalischen Relativitätstheorien, S. 486. Kantstudien 19, 481—487, 1914.

gelangen, welche sich mit dem gesunden Menschenverstande nicht vertragen können¹⁾.

14. Nachdem wir die Welt als eine vierdimensionale Mannigfaltigkeit abgelehnt haben, erhebt sich von selbst die Frage, warum unser Raum gerade drei Dimensionen hat. In der letzten Zeit haben sich mit dieser Frage vom physikalischen Standpunkte besonders P. Ehrenfest²⁾ und O. Wiener³⁾ befaßt. Der erste zeigte auf Grund unserer physikalischen Gesetze, warum unser Raum gerade dreidimensional ist, während der andere in seiner großartigen Kinematik des Äthers bewiesen hat, daß unser Raum gerade drei Dimensionen hat. Während Ehrenfest die Unmöglichkeit der höheren Räume R_n ($n = 4, 5, 6 \dots$) sehr schön physikalisch bewiesen hat, so könnte man doch annehmen, daß zweidimensionale Welten möglich seien. Jedoch muß ich darauf aufmerksam machen, daß in einem zweidimensionalen Raume nicht einmal die

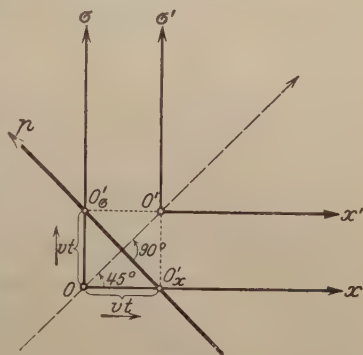


Fig. 2.

einfachste Maschine möglich wäre und noch weniger höhere Lebewesen existieren könnten. Wir müssen ebenfalls auch alle diesbezüglichen Spekulationen ablehnen. Heutzutage wissen wir schon, warum unser physikalische Raum (die Welt) gerade R_3 ist.

Wenn wir aber keine Scheu vor den kühnsten metaphysisch-mathematischen Spekulationen haben, dann können wir unseren Raum als eine dreidimensionale Projektion in einer Welt mit beliebig vielen Dimensionen auffassen. Wir erklären dies sofort an folgendem Beispiele: Da in der modernen Relativitätstheorie jeder Beobachter seine eigene Welt hat, so werden wir annehmen, daß sich alle diese dreidimensionalen Räume längs einer vierten räumlichen Dimension bewegen, so daß wir die Welt als eine fünfdimensionale Raumzeit-mannigfaltigkeit betrachten werden. In der speziellen Relativitätstheorie

¹⁾ So hat z. B. Herr K. Bollert (Anm. 40, S. 194—195) ein „interessantes“ Weltbild erfunden, wo Dinge existieren, welche sich von einem bewegenden Beobachter nicht entfernen. In meiner elementaren Gravitationstheorie (Anm. 2 und 1) ist dies nicht möglich, da die Werte $t < 0$ keinen physikalischen Sinn haben. Man dürfte nicht vergessen, daß das Relativitätsprinzip nur einen heuristischen Wert hat, sonst wird die Fiktion zur Wirklichkeit, und umgekehrt. (Vgl. z. B. O. Kraus, Fiktion und Hypothese in der Einsteinschen Relativitätstheorie. Schmidtsche Ann. d. Philos. 2, 335—396, 1921.)

²⁾ Siehe Anm. 2, S. 42.

³⁾ Siehe Anm. 3, S. 39.

werden dann zwei Systeme S und S' durch folgende Transformationsgleichungen gebunden:

$$\left. \begin{aligned} x &= x' + vt', \\ y &= y', \\ z &= z', \\ \sigma &= \sigma' + vt', \\ t &= t', \end{aligned} \right\} (81)_1 \quad \left. \begin{aligned} x' &= x - vt, \\ y' &= y, \\ z' &= z, \\ \sigma' &= \sigma - vt, \\ t' &= t, \end{aligned} \right\} (81)_2$$

wo aber noch folgende Bedingungsgleichungen bestehen:

$$\sigma = -(x - vt), \quad (82_1)$$

$$\sigma' = -(x' + vt') \quad (82_2)$$

und daraus folgt: $\sigma = -x', \quad (83_1)$

$$\sigma' = -x, \quad (83_2)$$

d. h. die Projektion unseres Raumes $R_3(x, y, z)$ in der Ebene $x\sigma$ ist eine Gerade p , welche sich in dieser Ebene $x\sigma$ so bewegt, daß sie stets durch die beiden Punkte O'_σ und O'_x (Fig. 2) verläuft. Da die Beobachter nur die dreidimensionale Projektion $R_3(x, y, z)$ der Welt $R_5(x, y, z, \sigma, t)$ sehen und empfinden können, so haben sie natürlich keine Ahnung von einer vierten räumlichen Dimension σ , und noch weniger von dem, was in ihr geschieht. Die Grundgleichungen der Elektronentheorie können wir jetzt verallgemeinern und setzen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{H}_\sigma}{\partial \sigma} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial t} &= \frac{1}{c} \bar{\varrho} q_x, \\ -\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{H}_\sigma}{\partial \sigma} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial t} &= \frac{1}{c} \bar{\varrho} q_y, \\ \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}_\sigma}{\partial \sigma} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial t} &= \frac{1}{c} \bar{\varrho} q_z, \\ \frac{\partial \mathfrak{H}_\sigma}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{H}_\sigma}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{H}_\sigma}{\partial z} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}_\sigma}{\partial t} &= \frac{1}{c} \bar{\varrho} q_\sigma, \\ \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial z} + \frac{\partial \mathfrak{E}_\sigma}{\partial \sigma} &= \frac{1}{c} \bar{\varrho} q_t; \end{aligned} \right\} (84)$$

sowie:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial z} + \frac{\partial \mathfrak{E}_\sigma}{\partial \sigma} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial t} &= 0, \\ -\frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial z} + \frac{\partial \mathfrak{E}_\sigma}{\partial \sigma} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial t} &= 0, \\ \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{E}_\sigma}{\partial \sigma} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial t} &= 0, \\ \frac{\partial \mathfrak{E}_\sigma}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{E}_\sigma}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{E}_\sigma}{\partial z} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}_\sigma}{\partial t} &= 0, \\ \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial z} + \frac{\partial \mathfrak{H}_\sigma}{\partial \sigma} &= 0. \end{aligned} \right\} (85)$$

Daß diese Gleichungen in bezug auf die Galileischen Transformationsgleichungen (81_{1,2}) invariant sind, können wir zweifach zeigen: Es wird erstens:

$$\left. \begin{aligned} & \frac{\partial F'}{\partial x'} dx' + \frac{\partial F'}{\partial y'} dy' + \frac{\partial F'}{\partial z'} dz' + \frac{\partial F'}{\partial \sigma'} d\sigma' + \frac{\partial F'}{\partial t'} dt' \\ &= \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy + \frac{\partial F}{\partial z} dz + \frac{\partial F}{\partial \sigma} d\sigma + \frac{\partial F}{\partial t} dt, \end{aligned} \right\} \quad (86)$$

und wenn für dx, dy, \dots, dt die entsprechenden Werte aus (81₁) eingesetzt werden, so erhält man:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial F'}{\partial x'} &= \frac{\partial F}{\partial x}, & \frac{\partial F'}{\partial y'} &= \frac{\partial F}{\partial y}, & \frac{\partial F'}{\partial z'} &= \frac{\partial F}{\partial z}, \\ \frac{\partial F'}{\partial \sigma'} &= \frac{\partial F}{\partial \sigma}, & \frac{\partial F'}{\partial t'} &= \frac{\partial F}{\partial t} + v \left(\frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial \sigma} \right) \end{aligned} \right\} \quad (87)$$

Mit Rücksicht auf die Bedingungsgleichung (82₁) wird unmittelbar auch ¹⁾:

$$\frac{\partial F}{\partial x} = - \frac{\partial F}{\partial \sigma} \quad (88)$$

und deswegen in (87):

$$\frac{\partial F'}{\partial t'} = \frac{\partial F}{\partial t} \quad (89)$$

Daraus sieht man, daß unsere verallgemeinerten Grundgleichungen der Elektronentheorie (84) und (85) in bezug auf die Galileischen Transformationsgleichungen (81_{1,2}) wirklich invariant sind. Das Newtonsche Gesetz für die Addition der Geschwindigkeiten bleibt unverändert, und das Relativitätsprinzip der „klassischen“ Mechanik kann auch auf die elektromagnetischen Erscheinungen angewandt werden. Dabei gelangt man zu keinen ungewöhnlichen Folgerungen. Jeder Beobachter hat seine *eigene* dreidimensionale „Welt“, aber alle diese „Welten“ sind ganz gleich. Es existiert auch eine wahre, absolute und unveränderliche Zeit. Da die rechte Seite der fünften Gleichung (84) \bar{q} sein muß, so wird unmittelbar:

$$q_t = c. \quad (90)$$

Da die Geschwindigkeit des Systems S' längs der zeitlichen Achse nichts anderes ist, als die Geschwindigkeit, mit welcher die Zeit vergeht, so haben wir sofort ein Weltpostulat ²⁾:

$$^1) \quad \frac{\partial F}{\partial x} = \frac{\partial F}{\partial \sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial x} = \frac{\partial F}{\partial \sigma} \frac{\partial(-x + vt)}{\partial x} = - \frac{\partial F}{\partial \sigma} \left(\frac{\partial x}{\partial x} - v \frac{\partial t}{\partial x} \right) = - \frac{\partial F}{\partial \sigma},$$

da t unabhängig von x ist.

²⁾ Welches ebenfalls in gewöhnlicher dreidimensionaler Elektrodynamik gilt.

Der Zeitablauf ist in jedem System gleich der Lichtgeschwindigkeit. Somit sind wir zu einer bedeutenden Erkenntnis gelangt, welche schon früher H. Fricke auf Grund seiner Äthervorstellung gefunden hat¹⁾.

Wir können zweitens dasselbe mittels der fünfdimensionalen Tensoranalysis zeigen. Wenn unsere Welt eine fünfdimensionale Raumzeitmannigfaltigkeit ist, dann ist das Linienelement

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 + d\sigma^2 - c^2 dt^2 \quad (91)$$

oder, wenn wir folgende Bezeichnungen einführen:

$$x_1 = x, \quad x_2 = y, \quad x_3 = z, \quad x_4 = \sigma, \quad x_5 = ct, \quad (92)$$

so wird (91):

$$ds^2 = dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2 + dx_4^2 - dx_5^2. \quad (91a)$$

In unserer allgemeinen Relativitätstheorie wird das fünfdimensionale Linienelement folgende Form annehmen:

$$ds^2 = g_{11} dx_1^2 + g_{12} dx_1 dx_2 + \dots + g_{55} dx_5^2 = g_{ik} dx_i dx_k \quad (93)$$

($g_{ik} = g_{ki}$).

Hier haben speziell die Komponenten g_{ik} des Fundamentaltensors folgenden Wert:

$$g_{11} = g_{22} = g_{33} = g_{44} = +1, \quad g_{55} = -1, \quad g_{ik} = 0 \quad (i \neq k). \quad (94)$$

Bildet man den kovarianten antisymmetrischen Tensor II. Ranges („Zehnervektor“):

$$\left. \begin{aligned} F_{15} &= \mathfrak{E}_x, & F_{25} &= \mathfrak{E}_y, & F_{35} &= \mathfrak{E}_z, & F_{45} &= \mathfrak{E}_\sigma, \\ F_{23} &= \mathfrak{H}_x, & F_{31} &= \mathfrak{H}_y, & F_{12} &= \mathfrak{H}_z, & F_{41} &= F_{42} = F_{43} = \mathfrak{H}_\sigma, \end{aligned} \right\} \quad (95)$$

dann einen kontravarianten antisymmetrischen Tensor II. Ranges („Zehnervektor“):

$$\left. \begin{aligned} F^{15} &= -\mathfrak{E}_x, & F^{25} &= -\mathfrak{E}_y, & F^{35} &= -\mathfrak{E}_z, & F^{45} &= -\mathfrak{E}_\sigma, \\ F^{23} &= \mathfrak{H}_x, & F^{31} &= \mathfrak{H}_y, & F^{12} &= \mathfrak{H}_z, & F^{41} &= F^{42} = F^{43} = \mathfrak{H}_\sigma, \end{aligned} \right\} \quad (96)$$

so werden unsere Grundgleichungen der Elektronentheorie (84) und (85) folgende Form erhalten:

$$\frac{\partial F^{ik}}{\partial x_k} = s^i \quad (i, k = 1, 2, 3, 4, 5), \quad (97)$$

und

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial F_{ki}}{\partial x_i} + \frac{\partial F_{li}}{\partial x_k} + \frac{\partial F_{ml}}{\partial x_m} + \frac{\partial F_{ik}}{\partial x_l} &= 0, \\ \frac{\partial F_{m5}}{\partial x_1} + \frac{\partial F_{m5}}{\partial x_2} + \frac{\partial F_{m5}}{\partial x_3} + \frac{\partial F_{m1}}{\partial x_5} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad \left(\begin{array}{l} i, k, l = 1, 2, 3, 5, \\ m = 4 \end{array} \right), \quad (98)$$

¹⁾ H. Fricke, Der Fehler in Einsteins Relativitätstheorie (Wolfenbüttel 1920), wo er auf S. 22 sagte: „Die absolute Weltkonstante c , die Einsteins Formeln zugrunde liegt, ist also nicht, wie er meinte, die Vakuumlichtgeschwindigkeit, sondern die absolut gleichmäßig verfließende Zeit selbst“.

wo der kontravariante Tensor I. Ranges s^i die folgenden Komponenten hat:

$$s^1 = \frac{\bar{Q} q_x}{c}, \quad s^2 = \frac{\bar{Q} q_y}{c}, \quad s^3 = \frac{\bar{Q} q_z}{c}, \quad s^4 = \frac{\bar{Q} q_\sigma}{c}, \quad s^5 = \frac{\bar{Q} q_t}{c}. \quad (99)$$

Die Gleichungen (97) und (98) sind invariant in bezug auf unsere erweiterten Galileischen Transformationsgleichungen (81_{1,2}), was wir schon früher auf eine andere Art gezeigt haben.

Es wäre noch möglich, auf Grund des fünfdimensionalen Linien-elementes (93) eine neue Gravitationstheorie aufzustellen (allgemeine Relativitätstheorie), aber wir werden diese Möglichkeit hier nicht weiter verfolgen. Es war nämlich hier nur unsere Absicht, an diesem Beispiele zu zeigen, wie alle solche Theorien rein metaphysisch-spekulativer Natur sind; ihre Folgerungen sind nur eine mathematische Fiktion. In dieselbe Gruppe gehören auch alle modernen Relativitätstheorien.

15. Wir haben schon einmal früher gezeigt¹⁾, daß es möglich ist, wenn man dem Relativitätsprinzip nur einen heuristischen Wert zugibt, die Hauptfolgerungen der Relativitätstheorie, welche so viel Aufsehen erregt haben, auch ohne Relativisierung der Zeit und ohne eine vierdimensionale Raumzeitmannigfaltigkeit abzuleiten. Jedoch haben wir für die Lichtablenkung nur den Soldnerschen Wert²⁾

$$K = \frac{2kM}{c_0^2 r} \quad (100)$$

erhalten. Auf Grund der hier entwickelten Äthervorstellung muß man dieses Resultat wesentlich korrigieren. Wir haben damals die Verzerrung des Raumes, d. h. die Änderung der Ätherdichte von Ort zu Ort, nur scheinbar nicht in Betracht gezogen. Aber dies war auch nicht nötig gewesen, weil die Änderung der Ätherdichte die physi-

¹⁾ Vgl. Anm. 2, S. 149—151.

²⁾ Vgl. J. Soldner, Über die Ablenkung eines Lichtstrahls von seiner geradlinigen Bewegung durch die Attraktion eines Weltkörpers, an welchem er nahe vorbeigeht (1801). Mit einer Vorbemerkung von P. Lenard. Ann. d. Phys. (4) 65, 593—604, 1921. — Unlängst zeigte E. Gehrcke, daß dieser Ausdruck bis zu einem Proportionalitätsfaktor eine Folge der Dimensionsbedingungen ist, d. h. er tritt in *allen* Gravitationstheorien auf. Jedoch ist es mir gelungen, zu zeigen, daß diese Gehrckesche Entdeckung auch bei allen anderen Folgerungen verschiedener Gravitationstheorien eine fundamentale Rolle spielt (Verschiebung der Spektrallinien, Änderung der Lichtgeschwindigkeit und der Gravitationsbeschleunigung, Krümmungsradius des Universums usw.). Vgl. dazu E. Gehrcke, Die Ablenkung des Fixsternlichts durch die Sonne. Univerzum I, Nr. 9/12, Zagreb 1923 (deutsch und kroatisch); dann S. Mohorovičić, Einige Folgerungen der verschiedenen Gravitationstheorien. Univerzum I, Nr. 9/12, Zagreb 1923 (deutsch und kroatisch). [Univerzum = The Journal of the Yugoslavian Institute of The Academy of Nations.]

kalische Ursache der Änderung der Lichtgeschwindigkeit im Gravitationsfelde ist. Wir müssen aber noch bedenken, daß dem Licht auch die Energie, also schwere Masse (Trägheit) zukommt, und infolgedessen wird der Lichtstrahl um denselben Betrag (100) und in demselben Sinne abgelenkt, so daß man endlich den richtigen Wert

$$\bar{K} = \frac{4kM}{c_0^2 r} \quad (101)$$

erhält. Dabei wurde die bekannte Relation (36) verwendet, und es bleibt uns noch übrig, auch diese Formel auf Grund unserer Ansichten abzuleiten. Unsere elementare Gravitationstheorie haben wir auf zwei Voraussetzungen aufgebaut: 1. *nur* vom mathematischen Standpunkte sind die Beschleunigung und Gravitation gleichwertig, 2. es existiert keine größere Geschwindigkeit als Lichtgeschwindigkeit. Bewegt sich also ein Körper (mit der Masse M) mit der Lichtgeschwindigkeit c , so wird seine kinetische Energie:

$$E_k = \frac{Mc^2}{2}. \quad (102)$$

Wenn man aber annimmt, daß dieser Körper ruht und ein anderer Körper auf ihn mit derselben Lichtgeschwindigkeit stürzt, so wird die potentielle Energie E_p des ersten Körpers notwendig gleich sein seiner kinetischen Energie E_k , d. h. es wird

$$E_p = E_k, \quad (103)$$

während die gesamte Energie des Körpers ist:

$$E = E_k + E_p, \quad (104)$$

oder, mit Rücksicht auf (103):

$$E = 2E_k. \quad (104a)$$

Setzen wir diesen Wert in (102) ein, so erhält man unmittelbar

$$E = Mc^2. \quad (105)$$

Bis jetzt hat man vielleicht dieser Relation, worauf schon E. Gehrcke aufmerksam gemacht hat, eine zu große Bedeutung beigelegt und in vielen populären Darstellungen über die Relativitätstheorie wurde sie für alle möglichen phantastischen Bilder ausgenutzt. Jedoch nur die sorgfältigsten experimentellen Untersuchungen können über diese Frage endgültig entscheiden, nämlich ob diese fundamentale Relation (105) der Wirklichkeit entspricht, oder ob sie vielleicht nur eine mathematische Fiktion sei.

Zusammenfassung.

1. Es wurde zuerst auf Grund einer elementaren Theorie der Gravitation eine Theorie des diskontinuierlichen (kompressiblen) Äthers entwickelt und die wichtigsten Relationen für die Dichte, den Druck und die Temperatur des Äthers in verschiedenen Entfernungen von der Materie berechnet.

2. Auf Grund dieser Äthervorstellung wird eine ziemlich weitgehende Theorie der positiven und negativen Materie und ihrer Eigenschaften dargestellt.

3. Es wird eine rein mechanische Erklärung der Gravitation und Levitation gegeben und das Attraktions- bzw. Repulsionsgesetz berechnet. Dabei gewinnt man einen tieferen Einblick in die Konstitution der positiven und negativen Materie und des Äthers.

4. Zuerst werden einige Einwände, die Herr Karl Bollert gegen meine elementare Theorie der Gravitation erhoben hat, abgewiesen, dann werden einige kritische Bemerkungen zur modernen Relativitätstheorie hervorgebracht. Endlich wird die Lichtablenkung im Gravitationsfelde und die Trägheit der Energie besprochen.

Eine Kinematik dieses diskontinuierlichen Äthers wird erst in einer folgenden Arbeit über diesen Gegenstand entwickelt.

Zagreb (Kroatien), Ostern 1923.

Dampfdrucke und Kristallgitter der Halogenwasserstoffe.

Von **F. A. Henglein** in Danzig-Langfuhr

(nach Versuchen von R. Roth und P. Andres).

(Eingegangen am 31. Juli 1923.)

Die Kenntnis der Dampfdrucke der Halogenwasserstoffe, insbesondere im festen Zustand, war uns in verschiedener Hinsicht von Belang, wie am Ende dieser Abhandlung gezeigt wird. Von festem HCl lagen bis jetzt noch keine Messungen vor; die Dampfdrucke von festem HBr und HJ wurden von Mc Intosh¹⁾ und Steele bestimmt. Untersuchungen über flüssigen HBr zeigten uns, daß die Werte von Mc Intosh und Steele nicht richtig sind; ebenso weichen unsere Dampfdruckmessungen von festem HBr erheblich ab.

A. Experimenteller Teil.

a) Reindarstellung der Gase. Die angewandten Apparaturen waren vollkommen aus Glas; Hähne und Schiffe wurden nach Möglichkeit gemieden. Das Hahnfett war bei 100° mit aggressiven Gasen behandelt worden und wurde nicht weiter bei Zimmertemperatur von den Gasen angegriffen. Die Gase wurden aus den rauchenden Säuren und P₂O₅ entwickelt und wiederholt fraktioniert destilliert. HBr- und HJ-Gas waren synthetisch aus den Elementen mittels Platinasbest als Kontaksubstanz gewonnen und wurden in Wasser eingeleitet. HCl und HBr (flüssig) waren farblos; das HJ-Kondensat war durch Spuren von Jod gelblich gefärbt.

b) Thermostaten. Zur Herstellung konstanter Temperaturen bis — 130° wurden Schmelzbäder organischer Stoffe genommen. Für Temperaturen unterhalb — 130° wurde in einen Aluminiumblock ein mit Petroläther gefülltes Reagenzglas gestellt; durch Senken und Heben des Blocks über flüssiger Luft konnten beliebige Temperaturen hergestellt werden; in dem Petroläther befanden sich die Röhre mit dem Kondensat und das Thermometer. Die Temperaturen wurden mittels Dampfdruckthermometern nach Stock und Henning gemessen;

¹⁾ Mc Intosh und Steele, ZS. f. phys. Chem, **55**, 141, 1906.

bei -145 bis -160° benutzten wir das kürzlich beschriebene NO-Dampfdruckthermometer ¹⁾. Die Dauer der Temperaturkonstanz betrug bei den Messungen 20 bis 30 Minuten.

c) Druckmessung. Die Druckmessungen erfolgten statisch; die höheren Drucke von festem HCl wurden in einem Manometer nach Form der Stockschen Dampfdruckthermometer gemessen, die kleineren Drucke mittels eines MacLeod, dessen großes Volumen $114,9\text{ cm}^3$ betrug und dessen Kapillare in 10 mm Länge $0,07135\text{ cm}^3$ einnahm ²⁾. Da HBr- und HJ-Gas auch im trockenen Zustand Quecksilber angreifen, wurde das Quecksilber des Thermometers in einer Höhe von 5 mm mit o-Brom-p-Xylol überschichtet; diese Flüssigkeit wird von den Gasen nicht angegriffen und besitzt, wie Dampfdruckmessungen zeigten, einen Sättigungsdruck von etwa 0,2 bis 0,3 mm Hg bei Zimmertemperatur. Bei der Einstellung des Druckes im Manometer mußte durch Regulieren des Hahnes auf langsames Sinken und Steigen des Hg-Meniskus geachtet werden, um Reaktion mit HBr und HJ zu vermeiden. Die niederen Drucke von HBr wurden volumetrisch-titrimetrisch bestimmt in ähnlicher Weise, wie früher bei Messung der Dampfdrucke von Brom beschrieben wurde ³⁾. In einer hochevakuierten Glasapparatur ohne Hähne und Schiffe wurde HBr kondensiert und sodann die Apparatur abgeschmolzen. Die Kondensationsröhre wurde in den Thermostaten gebracht und nach einer halben Stunde wurden die mit Sättigungsdruck gefüllten Kugeln abgeschmolzen. Diese wurden unter Wasser geöffnet und der HBr-Gehalt ließ sich alsdann titrimetrisch ermitteln; das Volumen der Kugeln wurde durch Auswiegen mit Wasser bestimmt. In der Gleichung $p \cdot v = n \cdot R \cdot T$ sind alle Größen bekannt, um p zu berechnen.

B. Versuchsergebnisse.

Die im vorstehenden mitgeteilten Druckmessungen wurden durch mindestens zwei Versuche kontrolliert; nachstehend geben wir eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse. — Die Dampfdrucke von o-Brom-p-Xylol wurden bestimmt durch Siedenlassen der Flüssigkeit bei verschiedenen Drucken.

¹⁾ F. A. Henglein und H. Krüger, ZS. f. anorg. Chem. **130**, 181, 1923.

²⁾ Die Versuchsanordnung war die gleiche, die wir bei Messung der kleinen Drucke von NO anwandten. (Anm. 2.)

³⁾ F. A. Henglein, G. v. Rosenberg und A. Muchlinski, ZS. f. Phys. **11**, 1, 1922.

Tabelle 1. o-Brom-p-Xylol.

$T_{\text{gem.}}$	$p_{\text{gem.}}$	$p_{\text{ber.}}$	$T_{\text{gem.}}$	$p_{\text{gem.}}$	$p_{\text{ber.}}$
479,6	813,3	811,7	421,5	154,7	155,6
464,2	546,2	546,3	404,0	87,8	86,7
458,2	463,0	464,6	387,2	44,5	46,7

Die beobachteten Drucke lassen sich durch die Formel:

$$\log p_{(\text{mm Hg})} = -\frac{11380}{4,571 T} + 8,100$$

darstellen; für 15° C berechnen sich 0,28 mm Hg.

Tabelle 2. HCl (fest).

Temperatur des Bades $T_{\text{abs.}}$	Thermostaten- bad	Druckmessung p durch	p (gem.) mm Hg	$p_{\text{ber.}}$	$T_{\text{ber.}}$
161,0 ± 0,05	Schwefelkohlenstoff	Hg-Manometer	122,2 ± 0,2	122,1	161,0
158,9 ± 0,05	„	„	100,2 ± 0,2	100,7	158,8
156,7 ± 0,05	Äther	„	82,6 ± 0,2	81,8	156,8
156,0 ± 0,05	„	„	76,0 ± 0,2	76,6	155,9
149,7 ± 0,2	$\frac{1}{3}$ R T-Äther + $\frac{2}{3}$ R T- Schwefelkohlenstoff	„	40,2 ± 0,2	40,6	149,6
142,2 ± 0,2	Äther + Schwefelkohlen- stoff (gl. Raumteile)	„	17,9 ± 0,2	17,7	142,3
121,0 ± 0,3	Petroläther	MacLeod	0,891 ± 0,005	0,901	120,8
115,1 ± 0,3	in Aluminiumblock	„	0,863 ± 0,005	0,823	115,8

Tabelle 3. HBr (fest).

Temperatur des Bades abs.	Thermostatenbad	Druckmessung durch	p (gem.) mm Hg	$p_{\text{ber.}}$	$T_{\text{ber.}}$
177,6 ± 0,05	Toluol	Hg-Manometer m. o-Brom-p-Xylol	124,5 ± 0,3	124,4	177,6
161,2 ± 0,05	Schwefelkohlenstoff	„	28,2 ± 0,3	28,2	161,0
156,0 ± 0,05	Äther	„	16,0 ± 0,3	16,4	155,8
		volum.-titrim.			
157,0 ± 0,05	„	$v = 285,9$	17,66	18,3	156,7
		mg HBr = 22,73			
	„	$v = 256,3$	17,64	—	—
		mg HBr = 20,36			
148,7 ± 0,2	$\frac{2}{3}$ R T-Schwefelkohlenstoff + $\frac{1}{3}$ R T-Äther	$v = 217,1$	7,30	7,19	148,5
		mg HBr = 6,84			
	„	$v = 210,45$	6,95	—	—
		mg HBr = 6,55			
144,1 ± 0,2	Äther + Schwefelkohlen- stoff (gleiche Raumteile)	$v = 367,3$	4,03	4,08	144,0
		mg HBr = 6,56			
	„	$v = 276,5$	3,99	—	—
		mg HBr = 4,89			

Tabelle 4. HBr (flüssig).

Temperatur des Bades abs.	Thermostatenbad	Druckmessung durch	p (gem.) mm Hg	$p_{\text{ber.}}$	$T_{\text{ber.}}$
$187,3 \pm 0,1$	Äthylacetat	Hg-Manometer	255,9	256,5	187,2
$194,5 \pm 0,1$	Äther + feste CO_2	m. o-Brom-p-Xylol	400,9	399,1	194,5
$208,7 \pm 0,05$	Chloroform	—	869,9	870,8	208,7

Tabelle 5. HJ (fest).

Temperatur des Bades abs.	Thermostatenbad	Druckmessung durch	p (gem.) mm Hg	$p_{\text{ber.}}$	$T_{\text{ber.}}$
$177,7 \pm 0,05$	Toluol	Hg-Manometer m. o-Brom-p-Xylol	$18,8 \pm 1$	18,0	178,2
$194,7 \pm 0,1$	Äther + CO_2 (fest)	—	$68,0 \pm 1$	67,0	194,9
$208,3 \pm 0,05$	Chloroform	—	$162,0 \pm 1$	163,7	208,2
			Mc Intosh und Steele		
209,7	—	—	185	178,1	210,3
213,7	—	—	224	225,9	213,5
218,5	—	—	303	295	218,9

Die Dampfdrucke von festem HBr wurden von Mc Intosh und Steele durchweg zu hoch gefunden, weshalb wir auch die Dampfdrucke von flüssigem HBr neu bestimmten; unsere Druckmessungen von festem HJ fallen gut in die Beobachtungsreihe von Mc Intosh und Steele. Auch zeigte eine Kontrollmessung für flüssigen HJ bei dem Schmelzpunkt des Chlorbenzols gute Übereinstimmung mit den früher gemessenen Werten.

C. Theoretischer Teil.

Die gemessenen Drucke lassen sich gut durch nachstehende Formel¹⁾ wiedergeben: $\log p_{\text{mm Hg}} = -\frac{k}{T^n} + 7,5030$; auch die von Stock und Henning gemessenen Drucke von flüssigem HCl und die von Mc Intosh und Steele bestimmten Werte für flüssigen HJ werden durch die gleiche Formel gut dargestellt. Aus den Dampfdruckformeln wurden nach der früher angegebenen Weise¹⁾ die thermischen Daten der Tabelle 6 berechnet.

Die Troutonschen Koeffizienten der Halogenwasserstoffe (d.) ergeben den normalen Wert; im flüssigen Zustand ist somit keine Assoziation vorhanden.

¹⁾ F. A. Henglein, ZS. f. phys. Chem. 98, 1, 1921.

Tabelle 6.

	Schmelzpunkt	Siedepunkt 1 Atm.	Verdampfungswärme beim Siedepunkt ¹⁾	Verdampfungswärme beim Schmelzpunkt	Verdampfungswärme beim Schmelzpunkt	Schmelzwärme	Troutonscher Koeffizient	flüssig		fest	
				fest	flüssig			k	n	k	n
HCl . .	— 111,9	— 85,0	4040	4620	4050	570	21,46	945,7	1,0160	1966,3	1,1600
HBr . .	— 88,0	— 67,1	4405	5060	4430	630	21,37	1037,2	1,0160	2202,0	1,1602
HJ . .	— 50,7	— 35,8	5095	5270	5100	170	21,46	1197,3	1,0160	1435,9	1,0496

Aus den thermischen Daten der festen Halogenwasserstoffe lassen sich nunmehr Folgerungen hinsichtlich des Kristallgitters ziehen. Schmelzwärme und Schmelzpunkt nehmen bei den homöopolaren Verbindungen Chlor, Brom, Jod, die ein Molekülgitter besitzen, mit steigendem Atomgewicht des Halogens zu; bei den heteropolaren Verbindungen mit Ionengitter (KCl, KBr, KJ) nehmen die Schmelzpunkte und demgemäß auch die Schmelzwärmen mit steigendem Atomgewicht des Halogenions ab, wenn das Kation das gleiche bleibt. Bei den Halogenwasserstoffen steigen die Schmelzpunkte ebenfalls mit dem Molekulargewicht, ebenso ist die Schmelzwärme von HCl kleiner als die von HBr; für HJ (fest) hätte man eine molare Schmelzwärme von etwa 700 cal zu erwarten; sie beträgt jedoch nur 170 cal. Wir ziehen daher die Folgerungen ²⁾: 1. Die festen Halogenwasserstoffe bilden ein Molekülgitter wie Chlor—Brom—Jod. 2. HJ besitzt vor seinem Schmelzpunkt eine andere Kristallform wie HCl und HBr.

Es ist möglich, daß HJ bei tieferen Temperaturen eine zweite Modifikation bildet, wie bereits bei Jod ebenfalls zwei Modifikationen beobachtet sind ³⁾.

¹⁾ Hiermit stimmen die von Beckmann (ZS. f. anorg. Chem. 74, 297, 1912) berechneten Werte gut überein.

²⁾ Auf frühere Erörterungen des Kristallgitters der Halogenwasserstoffe sei nicht näher eingegangen; ein Molekülgitter haben auch Reis und Born angenommen.

³⁾ Vgl. Günther, Ann. d. Phys. 51, 828, 1916; auch bei anderen zweiatomigen Molekülen sind zwei Modifikationen festgestellt worden (O₂, CO); Eucken, Verh. d. D. Phys. Ges. 18, 4, 1916. In kristallographischer Hinsicht zeigt das Jodatom bzw. -ion in seinen Verbindungen offenbar infolge seines großen Radius ein abweichendes Verhalten gegenüber Chlor und Brom; auffallend ist auch die Tatsache, daß CuJ, AgJ und TlJ ebenfalls in zwei Modifikationen auftreten.

Auf den engen Zusammenhang zwischen Halogenen und Halogenwasserstoffen wurde vom Verfasser ¹⁾ schon früher hingewiesen, indem gezeigt wurde, daß das Verhältnis:

Molekularvolumen des Halogens beim Siedepunkt
Molekularvol. des Halogenwasserstoffs beim Siedep. = 1,47 ist.

Zur Charakterisierung der Molekül- und Ionengitter diene noch die folgende Zusammenstellung der Sublimationsdrucke beim Schmelzpunkt.

Tabelle 7.

	Molekülgitter						Ionengitter		
	Chlor ²⁾	Brom ²⁾	Jod	Chlor- wasser- stoff	Brom- wasser- stoff	Jod- wasser- stoff	K Cl	K Br	K J
Dampfdruck beim Schmelzpunkt mm Hg	8,9	44,1	87,0	125,2	224,2	369	ungefähr 0,4		

Danzig-Langfuhr, Techn. Hochschule, Juli 1923.

¹⁾ F. A. Henglein, ZS. f. anorg. Chem. **118**, 165, 1921.

²⁾ Vgl. Anmerkung 3 auf S. 65.

Über den normalen Kathodenfall und die lichtelektrische Empfindlichkeit einiger Metallsulfide und Metalloxyde.

Von B. Aulenkamp in Münster i. W.

(Eingegangen am 6. August 1923.)

Bekanntlich tritt vor der Kathode einer jeden selbständigen Gasentladung ein starker Abfall des Potentials, der Kathodenfall, auf, der im allgemeinen vom Gas, Druck, Stromstärke und Kathodenmaterial abhängt. Ist die Kathode aber nicht ganz vom Glimmlicht bedeckt, so ist, wie Warburg nachgewiesen, der Kathodenfall unabhängig von der Stromstärke und vom Druck; er ist dann eine für das Gas und das Kathodenmaterial charakteristische Konstante und stellt einen Minimalwert des Kathodenfalls dar; derselbe wird normaler Kathodenfall genannt. Da die Potentialdifferenz eines in der Entladung liegenden Aufpunkts gegen die Kathode stetig zunimmt, wenn derselbe stetig von der Kathode zur Anode rückt, so muß behufs Festlegung, was unter normalem Kathodenfall zu verstehen ist, zunächst die Lage des Aufpunkts festgelegt werden. Dies ist in zweierlei Weise geschehen, nämlich entweder durch die optische Grenze des Dunkelraums gegen das Glimmlicht oder durch die Stelle, an welcher im Glimmlicht der Potentialgradient seinen kleinsten Wert annimmt. Von den meisten Autoren ist die erste Festsetzung vorgezogen worden; sie soll auch im folgenden beibehalten werden.

Zwischen dem Kathodenmaterial und Kathodenfall hat zuerst Gerhard C. Schmidt¹⁾ eine Beziehung gefunden. Er ging von der Vorstellung aus, daß der dunkle Raum der Verarmungsbereich an Ionen und Elektronen sei; dies wurde bestätigt durch Messungen, welche zeigten, daß eine mit Kapazität versehene Sonde im dunklen Raum sehr langsam das Potential an der betreffenden Stelle annimmt, während sie im positiven und Glimmlicht sich sofort auflädt. Zugunsten dieser Auffassung des dunklen Kathodenraums sprachen ferner Beobachtungen, aus denen hervorging, daß der dunkle Raum kleiner wird, wenn man Elektronen hineinwirft; zu gleicher Zeit fällt das Kathodenpotential. Diese Versuche sind später von Jachan²⁾ bestätigt und erweitert worden; er fand, daß der Kathodenfall den

¹⁾ Gerhard C. Schmidt, Ann. d. Phys. 12, 622, 1903.

²⁾ Jachan, Diss. Berlin 1916.

Wert Null erreicht, wenn der auf die Kathode oder in den Dunkelraum fallende Elektronenstrom gerade die Stärke des ursprünglichen Entladungsstroms erreicht.

Aus der Auffassung des dunklen Raums als des Verarmungsbereichs und den Beobachtungen über die Verkleinerung bzw. Vernichtung des dunklen Raums und des Kathodenfalls durch hineingeschleuderte Elektronen folgerte G. C. Schmidt, daß auch die durch das Licht des Glimmlichts und der positiven Säule sich aus der Kathode loslösenden lichtelektrischen Elektronen den Kathodenfall herabsetzen müßten oder, mit anderen Worten, der normale Kathodenfall müßte um so kleiner sein, je lichtelektrisch empfindlicher das Material der Kathode sei.

Für die Metalle läßt sich tatsächlich diese gesetzmäßige Beziehung nachweisen, wie aus der Tabelle 1 hervorgeht. In derselben habe ich den Kathodenfall nach Mey¹⁾ verglichen mit der lichtelektrischen Empfindlichkeit (gemessen von verschiedenen Beobachtern; die Zahlen der letzten Reihe sind dem Artikel von Hallwachs: Die Lichtelektrizität, aus dem Handbuch von Marx, S. 390 entnommen).

Tabelle 1.

	Kathodenfall in		Lichtelektrische Empfindlichkeit
	H ₂	N ₂	
Platin	300	236	3,6
Silber	295	—	5,9
Kupfer	280	—	10
Zink	213	—	25
Aluminium	190	—	40
Kalium	172	170	1800

Weitere Bestätigungen der Theorie brachten Dember²⁾, der fand, daß ein Parallelismus zwischen der Größe des lichtelektrischen Effekts und dem Kathodenfall an Alkalikathoden in Argon, Helium und Wasserstoff besteht, und Dember und Gehlhoff³⁾, die zeigten, daß der normale Kathodenfall bei Ka-Na-Legierungen und Ka durch Belichtung herabgesetzt wurde⁴⁾.

¹⁾ Mey, Ann. d. Phys. **11**, 127, 1903.

²⁾ Dember, ebenda **20**, 379, 1906.

³⁾ Dember und Gehlhoff, Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 264, 1906; **12**, 411, 1910.

⁴⁾ Vgl. auch die Zusammenstellung bei R. Seeliger: Der normale Kathodenfall und die Glimmentladung, Jahrb. d. Radioakt. **19**, 231, 1923.

Auf Anregung von Herrn Geh. Rat Gerhard Schmidt habe ich geprüft, ob auch bei Verbindungen ein Zusammenhang zwischen Kathodenfall und lichtelektrischer Empfindlichkeit besteht.

Aus der großen Anzahl von Verbindungen kamen nur verhältnismäßig wenige in Betracht, da sie bestimmten Bedingungen genügen mußten, nämlich erstens mußten sie die Elektrizität gut leiten, da sie sonst nicht als Kathode bei der Entladung benutzt werden konnten, zweitens durften sie sich nicht beim Durchgang der Elektrizität zersetzen, sie mußten somit Leiter erster Klasse sein, und drittens mußten sie kompakte größere Stücke bilden, da bei kleineren Stücken bei der kleinsten Stromstärke schon der anomale Kathodenfall aufgetreten wäre. Allen diesen Bedingungen genügten nur gewisse Oxyde und Sulfide.

Die Herstellung der Sulfide geschah nach den Angaben von Streintz¹⁾ durch Zusammenpressen der auf nassem Wege mit Schwefelwasserstoff bzw. Schwefelammon gefällten Pulver. CdO wurde durch Glühen von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ gewonnen; PbO_2 wurde auf einem Bleistück elektrolytisch niedergeschlagen; CuO wurde auf einem Kupferstück durch Erhitzen in der Flamme gebildet. Die Messung des Kathodenfalls war die übliche mit Batterie oder einer Wehrsen-Maschine, die mir Herr Dr. Rohmann gütigst zur Verfügung stellte. Die Erscheinungen in den Gasen N_2 und H_2 waren dieselben, wie bei Metallelektroden, d. h. es traten auf positives Licht, Faradayscher dunkler Raum, Glimmlicht und der dunkle Kathodenraum. Einige Präparate zerstäubten stark, z. B. CuS . Das bei frisch geschmirkeltem CuS sich einstellende Potential stieg augenblicklich, ehe noch eine Ablesung möglich gewesen wäre. Die Differenz gegen das schließlich gemessene Potential betrug schätzungsweise bis zu 20 Proz. Dabei änderte sich auch das Aussehen der Leuchterscheinung. Während die Entladung beim Einsetzen ein intensives ziegelrotes Licht zeigte, gab sie nachher eine lichtschwache rosafarbige Leuchterscheinung. Bei fortgesetztem Auspumpen blieb dann das Aussehen der Leuchterscheinung unverändert und das Potential konstant. Wurde das Pumpen unterbrochen, so schrumpfte das negative Glimmlicht sehr schnell in einen kleinen Fleck zusammen, wobei das Potential stieg und der Druck größer wurde. Offenbar haben wir es hierbei mit Zersetzungen zu tun und sind aus diesem Grunde die Werte des normalen Kathodenfalls recht unsicher.

¹⁾ Streintz, Ann. d. Phys. 9, 854, 1902.

Die lichtelektrische Empfindlichkeit wurde in einem evakuierten Rohr mit Hilfe einer Quarzquecksilberlampe gemessen. Einen kurzen Auszug aus meinen Messungen gibt die folgende Tabelle.

Tabelle 2.

	Lichtelektrische Empfindlichkeit		Kathodenfall in N ₂
	A	B	
Ag ₂ S	2150	2000	290 Volt
PbS	1070	1015	290 "
CoS	820	750	386 "
CuS	490	445	390 "
SnS	346	320	420 "
Bi ₂ S ₃	112	98	675 "
FeS	91	70	247 "
CuO	295	245	240 "
CdO	27	26	330 "
PbO ₂	15	9	308 "

Die lichtelektrischen Empfindlichkeiten sind in willkürlichen Zahlen angegeben. Unter A steht der Ausschlag des Elektrometers sofort nach Zusammensetzung des Apparates, unter B, nachdem 5 Minuten belichtet war; man erkennt deutlich, daß eine Ermüdung eintritt.

Aus der Tabelle ergibt sich ein Parallelismus zwischen lichtelektrischer Empfindlichkeit und Kathodenfall. Nur FeS macht eine Ausnahme, aber dieses Präparat kann eigentlich mit den übrigen nicht verglichen werden, da es nicht wie die übrigen auf nassem Wege, sondern durch Zusammenschmelzen von Fe mit S gewonnen war. Daß aber Herstellung, Dichte, Struktur usw. von dem allergrößten Einfluß auf die lichtelektrische Empfindlichkeit ist, zeigen Versuche von Rohde¹⁾, der z. B. für FeS fand für das Pulver 14, für die Pastille 64. Auch aus Rohdes Zahlen für die lichtelektrische Empfindlichkeit ergibt sich, wenn man sie mit meinen Messungen des Kathodenfalls vergleicht, der Parallelismus.

Tabelle 3.

	Lichtelektrische Empfindlichkeit	Kathodenfall
PbS	871	290
CuS	391	390
SnS	236	420
Bi ₂ S ₃	72	675
CoS	29	386

¹⁾ Rhode, Ann. d. Phys. 19, 935, 1906.

Hier fällt CoS heraus; berücksichtigt man, daß ich dagegen einen in die Reihenfolge passenden Wert gefunden habe und daß jede Spur einer Verunreinigung der Oberfläche die Werte der lichtelektrischen Empfindlichkeit stark ändert, so wird man dem Herausfallen des Wertes für CoS kein großes Gewicht beilegen.

Trotz des unverkennbaren Parallelismus ist der Vergleich des Kathodenfalls mit der lichtelektrischen Wirkung nicht sehr befriedigend, da letztere bisher wenig exakt definiert ist und von der spektralen Zusammensetzung des benutzten Lichtes abhängt. Da ferner die lichtelektrische Empfindlichkeit von dem Gasgehalt, Reinheit der Oberfläche usw. abhängt und durch die Ermüdung stark beeinflußt wird, so liegt es auf der Hand, daß wir noch weit davon entfernt sind, den wahren Zusammenhang zwischen beiden zu erkennen.

Ergebnisse. Es wurde der normale Kathodenfall und die lichtelektrische Empfindlichkeit einer Reihe von Sulfiden und Oxyden bestimmt. Bei den unter gleichen Bedingungen hergestellten Präparaten ergab sich ein Parallelismus zwischen beiden Erscheinungen.

Münster i. W., Physikalisches Institut, 3. August 1923.

Die Gitterstruktur, Gleitrichtungen und Gleitebenen des weißen Zinns¹⁾.

Von **H. Mark** und **M. Polanyi** in Berlin-Dahlem.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.)

Mit sieben Abbildungen und einer Tafel. (Eingegangen am 1. Juli 1923.)

Einleitung. Die vorliegende Arbeit wurde in der Absicht unternommen, das Studium des Dehnungsmechanismus von Zinkdrähten²⁾ auf ein anderes Metall zu übertragen, um zu sehen, inwieweit die beim Zink gewonnenen Ergebnisse spezieller Natur sind und inwieweit sie eine für Metalle überhaupt typische Erscheinung vorstellen. Für diese Weiterführung der Untersuchung haben wir als Material das weiße Zinn gewählt, weil es mechanisch in verschiedener Hinsicht vom Zink erheblich abweichende Eigenschaften besitzt und weil sich Einkristalldrähte leicht daraus herstellen lassen. Im Gegensatz zu den Angaben von C. Burger³⁾, welcher dehnbare Zinndrähte nur dadurch erhielt, daß er aus der Schmelze gezogene Zinneinkristalle einige Minuten auf 150° erhitze, hatte schon E. v. Gomperz⁴⁾ dehnbare Zinndrähte direkt durch Ziehen aus der Schmelze erhalten können. Eine etwas eingehendere Untersuchung der hierbei notwendigen Versuchsbedingungen durch O. Haase hat dann ergeben, daß man aus reinen Zinnschmelzen dehnbare Drähte erhalten kann, wenn man dafür Sorge trägt, daß die Temperatur der Schmelze in dem Bereich von 240 bis 250° liegt, und daß die Zuggeschwindigkeit zwischen 0,1 bis 0,05 cm pro Sekunde bleibt⁵⁾. Die Bildung dehnbarer Drähte wird eine besonders bevorzugte, wenn man sich zum Herausziehen des neuen Drahtes eines bereits erhaltenen dehnbaren Kristalles bedient.

Der allgemeine Typus der Erscheinungen bei der Dehnung von Zinnkristallen ist sehr ähnlich dem bei der Dehnung der Zinkeinkristalldrähte. Dehnbare Zinndrähte von annähernd kreiszylindrischem Querschnitt wandeln sich beim Dehnen in ein flaches Band um, welches

¹⁾ Die Naturwiss. **11**, 256, 1923.

²⁾ H. Mark, M. Polanyi, E. Schmid, ZS. f. Phys. **12**, 58, 1922.

³⁾ C. Burger, Physica **1**, 214, 1921.

⁴⁾ E. v. Gomperz, ZS. f. Phys. **8**, 184, 1922.

⁵⁾ Diese Versuchsbedingungen sind keineswegs die einzigen, unter denen man dehnbare Drähte erhalten kann, sondern noch einer weiten Variierung fähig. Wir geben sie hier nur an, weil es hierbei sicher möglich ist, dehnbare Drähte direkt aus der Schmelze zu erhalten.

meist ebenso wie ein Zinkband typische Gleitellipsen zeigt, wie dies in der Fig. 1 der Tafel zu sehen ist. Es kommt aber auch vor, daß an längeren Stücken gedehnter Bänder keine oder nur sehr undeutliche Gleitschichten zu sehen sind. Daß der Dehnungsvorgang auch hier einen analogen Charakter wie an den anderen Stellen hat, geht daraus hervor, daß gleitschichtenlose Stücke ohne Korngrenzen in solche übergehen, welche Gleitschichten zeigen, und daß die röntgenographisch festgestellte Endorientierung gleitschichtenloser Teile identisch mit der normalen war. Eine Betrachtung derjenigen Stellen, an welchen die Dehnung einsetzt, lehrt, daß der wesentliche Vorgang der Kristallgitterumstellung auch hier ein Gleiten mit nachfolgendem Umbiegen der Gleitschichten in die Kraftrichtung ist. In Fig. 2 der Tafel sieht man zwei Zinnkristalle, an welchen mehrere Gleitungen stattgefunden haben; an einigen Stellen hat auch die Umbiegung der abgeglittenen Schichten in die Kraftrichtung bereits begonnen (mit \times bezeichnet). Wie beim Zink, konnten wir auch hier beobachten, daß außer dieser Flachdehnung (Hauptdehnung) eine Nachdehnung stattfindet, welche aber — wie Versuche von Herrn E. Schmid zeigten — von wesentlich komplizierterer Natur ist¹⁾. Hingegen war es nicht möglich, durch Reißen definierte Kristallflächen zu erhalten; auch nicht in flüssiger Luft.

Aus diesen Andeutungen geht wohl hervor, daß man von vornherein eine weitgehende Analogie mit den bekannten Vorgängen beim Zink annehmen darf, um gewisse Leitlinien für die Versuche an der Hand zu haben. Die dort gemachten Erfahrungen gehen dahin, daß beim Dehnen eines Kristalles sich eine kristallographische Richtung auf dem Wege der Biegegleitung um so mehr parallel der Dehnungsrichtung (hier Drahtachse) einstellt, je weiter die Dehnung fortschreitet, und daß der Endzustand, welchem das Gitter bei seiner Umorientierung durch die Biegegleitung zustrebt, durch einen bestimmten Endwinkel der Gleitfläche gegen die Bandebene definiert ist. Durch die an dem Draht sichtbaren Begleiterscheinungen des Dehnungsvorganges — Auftreten von Gleitellipsen — ist also die Lage einer wichtigen kristallographischen Ebene (der Gleitebene) und in ihr die Lage einer niedrig indizierten kristallographischen Richtung (der Gleitrichtung) am Kristall äußerlich gekennzeichnet, und man kann diese Kennzeichnung zur Indizierung der Gleitebene und Gleitrichtung ausnutzen. Wenn man nämlich ein gedehntes Band im monochro-

¹⁾ Genauerer hierüber wird man in der ausführlichen Publikation von M. Polanyi und E. Schmid finden können.

matischen Röntgenlicht um die erwähnte Gleitrichtung dreht, so hat man ein Schichtliniendiagramm¹⁾ zu erwarten, aus welchem ohne weiteres die Identitätsperiode auf der Drehachse und damit — bei bekanntem Gitter — auch die kristallographische Indizierung der Drehachse, also der Gleitrichtung, gegeben ist. In der Absicht, die Gleitebenen und Gleitrichtungen des Zinns zu bestimmen, haben wir zunächst diesen Versuch gemacht. Die Lage der Gleitellipse im Band wurde hierbei in der Weise bestimmt, wie für die Gleitellipsen bei Zinkbändern angegeben worden ist.

Dehnbare Zinndrähte lassen sich bei normaler Temperatur bis auf das Achtfache verlängern; das Gitter erreicht dabei eine Endlage, bei welcher die Gleitebene mit der Bandebene einen Winkel von 6 bis 8° einschließt. Aus diesem Winkel und der für die Dehnung angegebenen Formel

$$d = \frac{\sin \delta_1}{\sin \delta_2} \quad (a)$$

(δ_1 ist hierbei der Winkel zwischen Gleitrichtung und Drahtachse im Ausgangszustand, δ_2 im Endzustand) läßt sich auf die Ausgangsorientierung des Gitters rückschließen. Es ergibt sich dabei, daß die Gleitebene im dehnbaren Ausgangsdraht einen Winkel von etwa 57° mit der Drahtachse einschließt. Wir haben die Gültigkeit der Formel (a) in einem Falle röntgenographisch geprüft: Ein gedehntes Band wurde einige Minuten auf 150° erhitzt, wobei es durch Gitterumstellung wieder in einen dehnbaren Kristall übergeht. Dieser bandförmige Kristall ließ sich auf das Vierfache dehnen (Gleitrichtung [100]); die Endlage des Gitters wurde auf röntgenographischem Weg bestimmt und war durch $\delta_2 \sim 6^\circ$ gekennzeichnet. Daraus ließ sich der die Ausgangslage charakterisierende Winkel δ_1 berechnen:

$$\sin \delta_1 = 4 \sin 6^\circ = 0,418; \delta_1 \sim 25^\circ.$$

Nun wurde bei dem Ausgangsband die hierdurch gegebene Richtung als Drehachse eingestellt und in dem Röntgenogramm festgestellt, daß die Richtung [100] sich tatsächlich in der Drehachse befand.

Im Gegensatz zu den beim Zink gemachten Beobachtungen liegen die Scheitel der Gleitellipsen bei Zinnbändern meist in der Mittellinie des Bandes, besitzen also keine asymmetrische Lage.

Die Vermessung der Gleitellipsen, welche zur Lokalisierung der Gleitebene im gedehnten Band führt, ist beim Zinn oft dadurch erschwert, daß die Ränder der elliptischen Zeichnung nicht glatt, sondern vielfach gestuft und unterbrochen erscheinen. Aus der Fig. 3 der

¹⁾ M. Polanyi und K. Weissenberg, ZS. f. Phys. 10, 44, 1922.

Tafel, in welcher einem Zinkband mit glatten Ellipsenrändern ein Zinnband mit besonders gestuften Rändern gegenübergestellt ist, kann man sich ein Bild von dieser Erscheinung machen.

Durch Ausmessung eines gedehnten Bandes wurde der Winkel zwischen Gleitrichtung und Drahtachse zu 8° bestimmt und dann das



Fig. 1.

Der Kristall *K* ist an der Achse *A* so befestigt, daß Gleitrichtung und Drehachse parallel liegen.

Band mit Klebwachs an der Drehachse einer Debye-Scherrerkamera so befestigt, daß die Gleitrichtung parallel der Achse zu liegen kam (Fig. 1). Das bei Durchstrahlung mit Kupfer *K*-Strahlen erhaltene Diagramm, welches in Fig. 4 der Tafel wiedergegeben ist, läßt sehr deutlich erkennen, daß alle Interferenzen auf parallelen Schichtlinien angeordnet sind, aus deren Vermessung sich — wie in Tabelle 1 mitgeteilt — die Identitätsperiode auf der Drehachse zu $3,15 \text{ \AA}$ ergibt. Wenn man in dem von Bijl und Kolkmeijer¹⁾ angegebenen Gitter des weißen Zinns nach einer Periode von dieser Größe sucht, so findet man keine. Es muß also entweder diese Periode oder die angegebene Gitterstruktur nicht zutreffend sein. Von der Existenz einer Identitätsperiode von $3,15 \text{ \AA}$ im Gitter des Zinns haben wir uns durch eine Reihe von Aufnahmen überzeugt, so daß nunmehr nur die zweite An-

nahme übrigblieb, welche eine Neubestimmung des Zinn-gitters notwendig machte.

Tabelle 1. Bestimmung der Identitätsperiode in der Gleitrichtung

nach der Formel $J = \frac{n \lambda}{\cos \mu_n}$. $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$; $d = 5,75 \text{ cm}$.

n	$2 e_n$	$\cos \mu$	J
1	3,23	0,489	3,15

Bestimmung der Gitterstruktur des weißen Zinns. Weißes Zinn kristallisiert nach P. Groth²⁾ tetragonal (wahrscheinlich ditetragonal, bipyramidal) mit einem Achsenverhältnis von $a:c_1 = 1:0,3857$; besitzt eine Dichte von 7,287 und ein Atomgewicht von 118,7. Durch die in Fig. 4 der Tafel wiedergegebene Aufnahme war bereits eine

¹⁾ Bijl und Kolkmeijer, Comm. from Lab. of Phys. and Phys. Chem. Utrecht No. 1 and 2, 1918.

²⁾ P. Groth, Chemische Kristallographie 1, S. 14. Leipzig 1906.

kurze Periode des Gitters gefunden. Bei genauer Betrachtung des Diagramms lassen sich auch Anhaltspunkte dafür finden, wie hoch die Zähligkeit der als Drehachse eingestellten Richtung war. Man kann nämlich erkennen, daß die einzelnen Reflexionen nicht aus einem Punkte bestehen, sondern daß sie in vier nahe nebeneinander liegende Punkte aufgespalten sind. Eine derartige Aufspaltung tritt immer dann ein, wenn die gesuchte kristallographische Richtung nicht genau parallel der Drehachse liegt¹⁾; dann werden nämlich die Reflexionen der gleichwertigen Ebenen, welche der Zone der Drehachse angehören, nicht mehr wie früher in einem Punkte gesammelt, sondern in mehrere dicht beisammenliegende Punkte aufgespalten, und zwar im allgemeinen in so viele als gleichwertige Ebenen vorhanden waren. Man kann daher aus der Zahl der aufgespaltenen Punkte direkt auf die Zähligkeit der parallel der Drehachse liegenden kristallographischen Richtung zurückschließen. Hier wird man also schon bei der Betrachtung des Bildes den Eindruck gewinnen, daß die Periode von $3,15 \text{ \AA}$ in Richtung der vierzähligen Achse liegt.

Aus dem goniometrischen Achsenverhältnis läßt sich jetzt die Größe der kristallographischen a -Achse zu $8,12 \text{ \AA}$ berechnen²⁾. Mit Hilfe der aus diesen beiden Achsen gebildeten quadratischen Formen

$$\frac{\lambda^2}{l^2} = 4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,0359 (h^2 + k^2) + 0,238 l^2$$

haben wir dann sämtliche Reflexionen berechnet, welche in dem mitgeteilten Drehdiagramm auftreten müssen und durch den Vergleich mit dem experimentell erhaltenen Bild gefunden, daß zunächst alle diejenigen Interferenzen fehlen, welche durch den Strukturfaktor eines allseitig flächenzentrierten Gitters ausgelöscht werden. Demnach kann man durch Drehung des Koordinatenkreuzes um 45° um die c -Achse den Elementarkörper vereinfachen und erhält als a -Achse die Größe $5,84 \text{ \AA}$. Die hieraus und aus der c -Achse gebildete quadratische Form

$$\frac{\lambda^2}{l^2} = 4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,0702 (h^2 + k^2) + 0,238 l^2 \quad (1)$$

läßt sich nun an sämtlichen Reflexionen des Drehdiagramms prüfen³⁾.

¹⁾ Nähere quantitative Angaben hierüber sind auf S. 89 gemacht.

²⁾ Die röntgenographische a -Achse (kürzeste Identitätsperiode in der tetragonalen Basis) kann entweder mit der kristallographischen zusammenfallen oder mit ihr einen Winkel von 45° einschließen. Im letzteren Fall würde ihre Größe hier $5,84 \text{ \AA}$ betragen.

³⁾ Da im folgenden stets diese um 45° gedrehte Lage des Achsenkreuzes benutzt werden wird, sind auch alle Indizierungen hierauf bezogen und weichen von den üblichen kristallographischen Indizierungen ab.

Für alle auf dem Äquator liegenden Interferenzen ist $l = 0$ und die Gleichung (1) geht über in

$$4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,0702 (h^2 + k^2).$$

Die Tabelle 2 enthält den Vergleich der aus dieser Form berechneten Werte mit den aus dem Diagramm abgelesenen. Die auf der ersten Schichtlinie liegenden Interferenzen müssen sich durch die Formel

$$4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,0702 (h^2 + k^2) + 0,238$$

wiedergeben lassen. Wie man der Tabelle 3 entnehmen kann, ist dies auch mit hinreichender Übereinstimmung der Fall.

Tabelle 2. Drehdiagramm um die tetragonale Achse.
Äquator

Gefundene sin $\vartheta/2$ -Werte	für die		Gefundene sin $\vartheta/2$ -Werte	für die	
	Indizierung	berechneten sin $\vartheta/2$ -Werte		Indizierung	berechneten sin $\vartheta/2$ -Werte
0,273	200 (020)	0,266	0,750	440	0,748
0,377	220	0,374	0,799	600	0,798
0,535	400 (040)	0,532	0,840	620	0,839
0,594	420	0,595	0,953	640	0,956

Tabelle 3. Drehdiagramme um die tetragonale Achse.
I. Schichtlinie

Gefundene sin $\vartheta/2$ -Werte	für die		Gefundene sin $\vartheta/2$ -Werte	für die	
	Indizierung	berechneten sin $\vartheta/2$ -Werte		Indizierung	berechneten sin $\vartheta/2$ -Werte
0,290	101	0,279	0,757	251	0,751
0,383	121	0,383	0,843	161	0,842
0,470	301	0,465	0,881	451	0,882
0,540	231	0,536	0,918	361	0,920
0,598	141	0,596	0,956	701	0,954
0,707	341 (501)	0,705			

Wir haben dann noch versucht, mit der quadratischen Form (1) die von Bijl und Kolkmeijer experimentell gefundenen sin $\vartheta/2$ -Werte wiederzugeben und dabei die in der Tabelle 4 mitgeteilte Übereinstimmung erreicht. In der ersten Spalte findet man dort die von Bijl und Kolkmeijer beobachteten sin $\vartheta/2$ -Werte (unkorrigiert und korrigiert), in der zweiten die nach diesen beiden Autoren berechneten, während die dritte Spalte, die aus der Gleichung (1) sich ergebenden Werte enthält.

Tabelle 4.

Von Bijl und Kolkmeijer		Nach Gleichung (1)	
beobachtete sin $\vartheta/2$ -Werte		berechnete sin $\vartheta/2$ -Werte	berechnete sin $\vartheta/2$ -Werte
unkorrigiert	korrigiert		
0,304	0,281	0,262 (200)	0,279 (101)
0,373	0,352	0,336 (111) β	0,374 (220)
0,407	0,388	0,379 (111)	0,383 (121)
0,492	0,475	0,475 (311) β	0,465 (301)
0,540	0,525	0,527 (311)	0,525 (112)
0,558	0,542	schwache α -Linie {	0,532 (400)
			0,536 (411)
0,600	0,586	0,589 (420)	0,595 (420)
0,616	0,604	schwache β -Linie	0,596 (411)
0,656	0,645	0,645 (331)	0,643 (132)
0,690	0,682	0,668 (511) β	0,684 (232)
0,715	0,712	0,699 (202)	0,705 (501)
0,751	0,745	0,746 (511)	0,748 (440)
0,795	0,790	0,790 (600)	0,751 (521)
		}	0,788 (123)
			0,798 (600)
0,835	0,831	0,835 (531)	0,828 (152)
		}	0,829 (303)
0,854	0,846		0,854 (640) β
0,875	0,873	0,875 (422)	0,875 (323)
0,890	0,886	0,885 (711) β	0,894 (442)
0,913	0,912	schwache β -Linie	0,909 (413)
0,923	0,922	0,918 (602) β	(352)
0,954	0,953	0,948 (640)	0,930 (602)
0,984	0,984	0,986 (711)	0,954 (701)
			0,972 (641)

Tabelle 5. Bestimmung der Identitätsperiode auf [101].

n	$2 e_n$	$\arctg \frac{2 e_n}{d}$	$\cos \mu_n$	J_{101}
1	1,35	0,236	0,230	6,70
2	2,96	0,516	0,459	6,72
3	5,55	0,971	0,699	6,62
				Mittel: 6,68

Im weiteren Verlauf der Untersuchung haben sich noch zwei andere unabhängige Möglichkeiten ergeben, den hier angegebenen Elementarkörper auf seine Richtigkeit zu prüfen. Um nämlich über die beim Zinn vorkommenden Gleitrichtungen eine Statistik zu erhalten, haben wir eine Reihe von Drähten in der oben angegebenen Weise um die Gleitrichtung gedreht. Dabei hat sich häufig ergeben, daß die Bilder mit dem bereits diskutierten Diagramm übereinstimmten. Manchmal erhält man aber auch Schichtliniendiagramme, die dem in Fig. 5 der Tafel wiedergegebenen entsprechen. Sie gestatteten eine Über-

prüfung der angegebenen Struktur dadurch, daß man hier eine andere kristallographische Richtung des Gitters direkt vermessen kann. Die darauf bezüglichen Zahlen sind in den Tabellen 5 und 6 mitgeteilt.

Tabelle 6. Drehdiagramme um die Flächendiagonale.

Äquator

Gefundene sin $\vartheta/2$ -Werte	für die		Gefundene sin $\vartheta/2$ -Werte	für die	
	Indizierung	berechneten sin $\vartheta/2$ -Werte		Indizierung	berechneten sin $\vartheta/2$ -Werte
0,267 {	200	0,266	0,796	600	0,798
	101	0,279	0,848 {	303	0,829
0,375	121	0,383		161	0,842
0,533	400	0,532	0,879	323	0,875
0,595	141	0,596			

I. Schichtlinie

Gefundene sin $\vartheta/2$ -Werte	für die		Gefundene sin $\vartheta/2$ -Werte	für die	
	Indizierung	berechneten sin $\vartheta/2$ -Werte		Indizierung	berechneten sin $\vartheta/2$ -Werte
0,276	101	0,279	0,753	521	0,751
0,368	121	0,383	0,790	123	0,788
0,457	301	0,465	0,831	512	0,828
0,525 {	112	0,525	0,862	323	0,875
	321	0,536	0,915 {	352	0,909
0,639	132	0,643		413	0,909
0,704	501	0,705	0,955	701	0,954
0,745	332	0,743			

II. Schichtlinie

Gefundene sin $\vartheta/2$ -Werte	für die		Gefundene sin $\vartheta/2$ -Werte	für die	
	Indizierung	berechneten sin $\vartheta/2$ -Werte		Indizierung	berechneten sin $\vartheta/2$ -Werte
0,377	220	0,374	0,728	103	0,742
0,457	031	0,465	0,778	213	0,788
0,526	321	0,536	0,835	620	0,839
0,590	420	0,535	0,906	413	0,909
0,698	431	0,705	0,980	631	0,920

III. Schichtlinie

Gefundene sin $\vartheta/2$ -Werte	für die		Gefundene sin $\vartheta/2$ -Werte	für die	
	Indizierung	berechneten sin $\vartheta/2$ -Werte		Indizierung	berechneten sin $\vartheta/2$ -Werte
0,526 {	112	0,525	0,694	431	0,705
	321	0,536	0,734 {	103	0,742
0,584	411	0,596		521	0,751
0,640	132	0,643	0,824	152	0,828

Tabelle 5 enthält die Vermessung der Schichtlinienabstände und die daraus abgeleitete Identitätsperiode auf der Drehachse; sie hat eine Größe von $6,68 \text{ \AA}$. In dem angegebenen Elementarkörper besitzt die Seitenflächendiagonale (Identitätsperiode auf der Richtung $[101]$) eine Länge von $6,62 \text{ \AA}$. Da es im Gitter keine andere Identitätsperiode von dieser Länge gibt, ist durch diesen Befund festgestellt, daß die Seitenflächen des Elementarkörpers nicht zentriert sein können. Um sicher zu sein, daß das Diagramm, Fig. 5 der Tafel, wirklich als Drehdiagramm um die $[101]$ -Richtung aufgefaßt werden kann, haben wir sämtliche Interferenzen auf dem Äquator und allen drei Schichtlinien vermessen und festgestellt, daß nur die Interferenzen auftreten, welche man aus dem angegebenen Gitter zu erwarten hat. In der Tabelle 6 sind die berechneten und beobachteten $\sin \vartheta/2$ -Werte aufgeführt; die gute Übereinstimmung, welche hier zwischen dem Experiment und der theoretisch quadratischen Form herrscht, kann als neue Stütze für die Gleichung (1) angesehen werden.

An einem weiteren Draht wurde beim Drehen um die Gleitrichtung ein Schichtliniendiagramm von der Art des in Fig. 6 der Tafel mitgeteilten gefunden, aus welchem durch Vermessung der Schichtlinienabstände (siehe Tabelle 7) eine Identitätsperiode von $4,44 \text{ \AA}$ auf der Drehachse sich ergibt. In dem angegebenen Elementarkörper beträgt die Länge der Raumdiagonale $8,84 \text{ \AA}$, so daß durch diese Aufnahme erwiesen ist, daß der Elementarkörper raumzentriert sein muß. Auch hier beweist die aus den Tabellen 7 und 8 ersichtliche Übereinstimmung der gemessenen mit den berechneten Werten neuerdings die Richtigkeit der quadratischen Form (1).

Tabelle 7.

Bestimmung der Identitätsperiode auf der $[111]$ -Richtung.

n	$2 e_n$	$\cos \mu_n$	$J_{[111]}$	Mittel
1	2,10	0,843	4,49	} $4,44 \text{ \AA}$
2	5,70	0,705	4,38	

Berechnet man mit den in dieser quadratischen Form enthaltenen Achsen die Zahl der im Elementarkörper befindlichen Atome, so bekommt man

$$n = \frac{106.7,287}{1,649.118,7} = 3,98.$$

Als das Ergebnis dieser Versuche wird man hinstellen können: weißes Zinn kristallisiert tetragonal; $a = 5,84 \text{ \AA}$; $c = 3,15 \text{ \AA}$; der

Elementarkörper ist raumzentriert, die Zahl der in ihm befindlichen Zinnatome beträgt 4¹⁾).

Tabelle 8. Drehdiagramme um die Raumdiagonale.

Äquator

Gefundene sin $\vartheta/2$ -Werte	für die		Gefundene sin $\vartheta/2$ -Werte	für die	
	Indizierung	berechneten sin $\vartheta/2$ -Werte		Indizierung	berechneten sin $\vartheta/2$ -Werte
0,271	101	0,279	0,707	431	0,705
0,383	220	0,374	0,748	440	0,748
	121	0,383	0,793	213	0,788
0,530	321	0,536	0,834	303	0,829
	112	0,525	0,907	352	0,909
0,636	132	0,643		413	0,909

I. Schichtlinie

Gefundene sin $\vartheta/2$ -Werte	für die		Gefundene sin $\vartheta/2$ -Werte	für die	
	Indizierung	berechneten sin $\vartheta/2$ -Werte		Indizierung	berechneten sin $\vartheta/2$ -Werte
0,275	020	0,266	0,649	132	0,643
	101	0,279	0,746	521	0,751
0,391	211	0,383	0,820	152	0,828
0,457	301	0,465	0,948	640	0,956
0,590	411	0,596			
	420	0,595			

Bestimmung der Atomschwerpunktslagen. Zur Diskussion der Raumgruppe und zur Bestimmung der Atomschwerpunktslagen nach den Tabellen von P. Niggli²⁾ greifen wir auf die Zahl 4 und auf den Befund zurück, daß der Elementarkörper raumzentriert ist. Durch die Angabe der ditetragonal, bipyramidalen Kristallklasse und durch die Tatsache der Raumzentrierung bleiben von sämtlichen tetragonalen Raumgruppen nur noch D_{4h}^{17} bis D_{4h}^{20} zur Diskussion stehen. Von diesen vier Gruppen scheidet D_{4h}^{20} aus, weil darin die niedrigste Zähligkeit 8 ist. Die Gruppe D_{4h}^{18} fällt ebenfalls weg, weil darin nach Tabelle 5 der geometrischen Kristallographie von P. Niggli alle Deuteropyramiden nur in zweiter Ordnung auftreten dürften, während in den Diagrammen erste Ordnungen nachgewiesen worden sind. Diese

¹⁾ Nach dem Erscheinen unserer Mitteilung über dieses Ergebnis in den „Naturwissenschaften“ l. c. hat uns Herr van Arkel die freundliche Mitteilung zukommen lassen, daß er neuerdings nach der Methode von Debye-Scherrer das Gitter des weißen Zinns bestimmt und unseren Befund bestätigt hat.

²⁾ P. Niggli, Geom. Krist. d. Diskontinuums. Leipzig 1919.

Gruppe widerspricht z. B. den in den Tabellen 5 und 8 angegebenen Reflexionen (101), (301), (501), (701), (303), (103).

Von den beiden noch übrigbleibenden Raumgruppen läßt sich D_{4h}^{17} auf folgendem Wege ausschließen. Es ist darin möglich, vier Punkte auf vier verschiedene Weise unterzubringen:

1. Die vier Atome sind strukturell gleichwertig, dann müssen sie in eine der drei möglichen vierzähligen Lagen gebracht werden. Die beiden vierzähligen Lagen ohne Freiheitsgrad lassen sich dadurch scharf ausschließen, daß sie mit dem in den Tabellen 1 und 3 mitgeteilten experimentellen Befund im Widerspruch stehen. Lokalisiert man nämlich die Atome in eine dieser beiden vierzähligen Lagen, so muß nach P. Niggli, l. c. S. 328, die c -Kante des Elementarkörpers zentriert sein, so daß man in den Drehdiagrammen um die c -Achse die halbe Identitätsperiode hätte finden müssen. Eine solche Lokalisierung stünde daher im Widerspruch mit allen Reflexionen der ersten Schichtlinie in dem Diagramm Fig. 3 der Tafel.

Die dritte in D_{4h}^{17} mögliche vierzählige Punktlage hat als zusammengehörige Koordinatenwerte die Lagen $[[00p]]$, $[[00-p]]$, $\left[\left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}p + \frac{1}{2}\right]\right]$, $\left[\left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}-p + \frac{1}{2}\right]\right]$. Es ist nun durch keine Wahl von p möglich, einen Strukturfaktor aufzustellen, welcher das Fehlen der Reflexion (110) erklären würde; vielmehr müßte bei einer derartigen Atomanordnung gerade die Reflexion (110) die größte Intensität besitzen. Da in dem Diagramm, wie aus Tab. 2 ersichtlich, die zweite Ordnung dieser Netzebene auftritt, hätte man die erste unbedingt finden müssen. Ihr Fehlen beweist, daß die durch die dritte vierzählige Lage der Gruppe D_{4h}^{17} verlangte Atomschwerpunktsanordnung beim Zinn nicht realisiert ist.

2. Von den vier Atomen sind nur je zwei strukturell gleichwertig und müssen dann in die beiden zweizähligen Punktlagen ohne Freiheitsgrad gebracht werden. Diese beiden sind $[[000]]$, $\left[\left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right]\right]$ und $\left[\left[00\frac{1}{2}\right]\right]$, $\left[\left[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right]\right]$. Wir stellen uns nun die Frage, ob sich mit diesen Punktlagen ein Strukturfaktor ansetzen läßt, welcher die gefundenen Intensitätsverhältnisse in befriedigender Weise wiedergibt. Hierbei wird man zu berücksichtigen haben, daß die Reflexionsfähigkeit der strukturell verschiedenen Zinnatome im allgemeinen als ungleich groß anzusetzen ist. Der Strukturfaktor lautet:

$$A_{hkl} = L \left(1 + \cos 2\pi \frac{h+k+l}{2} \right) + L' (\cos l\pi + \cos [h+k]\pi).$$

Um seine Richtigkeit durch Vergleich mit dem Experiment prüfen zu können, wählen wir den Spezialfall $l = 0$, für den er in

$$A_{hk0} = (L + L')(1 + \cos [hk]\pi)$$

übergeht. Aus dieser letzten Gleichung ergibt sich z. B., daß die Reflexion der Netzebene (110) mit einer Intensität proportional $2(L + L')$ auftreten müßte. Aus der Tab. 2 läßt sich aber entnehmen, daß diese Reflexion fehlt, obwohl die zweite Ordnung in demselben Diagramm deutlich zu beobachten ist.

Von den vier mit einem raumzentrierten ditetragonal bipyramidalen Elementarkörper verträglichen Raumgruppen sind somit drei dadurch mit Sicherheit ausgeschlossen, daß sie mit dem Experiment im Widerspruch stehen. Wir haben nun noch zu beweisen, daß in der letzten noch übrigen Raumgruppe D_{4h}^{19} die Atomlagen sich so wählen lassen, daß der daraus berechnete Strukturfaktor die Intensitätsverhältnisse aller Diagramme wiedergibt. In D_{4h}^{19} gibt es zwei vierzählige Punktlagen; beide sind ohne Freiheitsgrad und führen zu identischen Atomanordnungen. Wir wählen zur Diskussion die erste der bei P. Niggli l. c. S. 331 angegebenen, mit den Atomkoordinaten $[[000]]$, $[[0\frac{1}{2}\frac{1}{4}]]$, $[[\frac{1}{2}0\frac{3}{4}]]$, $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$; daraus ergibt sich als Strukturfaktor

$$A_{hkl} = L \left(1 + \cos 2\pi \left[\frac{k}{2} + \frac{l}{4} \right] + \cos 2\pi \left[\frac{h}{2} + \frac{3l}{4} \right] + \cos 2\pi \frac{h+k+l}{2} \right). \quad (2)$$

Aus der quadratischen Form (1) folgt, daß in den erhaltenen Diagrammen bei Anwendung von Kupferstrahlung nur Netzebenen zur Reflexion kommen können, deren $\frac{\theta}{2}$ -Wert kleiner ist als der der Ebene (005); wir diskutieren daher den obigen Strukturfaktor im speziellen nur für

$$l = 0, 1, 2, 3 \text{ und } 4.$$

Für $l = 0$ nimmt er den Wert an

$$A_{hk0} = L(1 + \cos \pi k + \cos \pi h + \cos \pi [h+k]),$$

der für

- h und k gerade,
- h gerade und k ungerade,
- h ungerade und k gerade

verschwindet, woraus sich die Folgerung ergibt, daß alle ditetragonalen Prismen ($hk0$) in den ungeraden Ordnungen fehlen müssen und nur

in den geraden auftreten können. Für $l = 1$ ergibt sich ein Strukturfaktor

$$A_{hk1} = L(1 + \cos 2\pi \left[\frac{k}{2} + \frac{1}{4}\right] + \cos 2\pi \left[\frac{k}{2} + \frac{3}{4}\right] - \cos \pi(h+k),$$

aus dem folgt, daß alle Pyramiden $(hk1)$, bei denen

h und k gleichzeitig gerade oder

h und k gleichzeitig ungerade ist,

in der ersten, zweiten und dritten Ordnung fehlen und erst in der vierten Ordnung auftreten können. Alle Pyramiden $(hk1)$ mit gemischten h und k treten in erster Ordnung auf und fehlen in zweiter Ordnung, so daß also sämtliche Pyramiden $(hk1)$ in zweiter Ordnung ausgelöscht sind. Für $l = 2$ erhält man einen Faktor von

$$A_{hk2} = L(1 + \cos \pi[k+1] + \cos \pi[h+3] + \cos \pi[h+k+2]);$$

es folgt daraus: Alle Pyramiden $(hk2)$, bei denen gleichzeitig h und k gerade ist, fehlen in erster Ordnung, ebenso auch alle mit gemischten h - und k -Werten. Die Pyramiden mit gleichzeitig ungeraden h und k treten in erster Ordnung mit einer Intensität proportional $4L$ auf.

Für $l = 3$ spezialisiert sich der Strukturfaktor zu

$$A_{hk3} = L(1 + \cos 2\pi \left[\frac{k}{2} + \frac{3}{4}\right] + \cos 2\pi \left[\frac{h}{2} + \frac{1}{4}\right] - \cos \pi[h+k]),$$

woraus sich ergibt, daß alle Pyramiden $(hk3)$, bei denen

h und k gerade oder

h und k gleichzeitig ungerade

ist, in der ersten, zweiten und dritten Ordnung fehlen und erst in der vierten Ordnung auftreten. Die Pyramiden $(hk3)$ mit gemischten h - und k -Werten treten in erster Ordnung auf und fehlen in der zweiten.

Endlich hat man für $l = 4$ einen Strukturfaktor

$$A_{hk4} = L(1 + \cos \pi k + \cos \pi h + \cos \pi[h+k]),$$

aus dem folgt, daß alle Pyramiden $(hk4)$ in den ungeraden Ordnungen fehlen und in den geraden auftreten.

Wenn man die aus den speziellen Werten des Strukturfaktors (2) gezogenen Folgerungen an den in den Tabellen 2 bis 8 dargestellten Versuchsergebnissen prüft, so findet man sie ausnahmslos bestätigt. Die Raumgruppe D_{4h}^{19} steht also mit sämtlichen experimentellen Daten in befriedigender Übereinstimmung und kann, da die drei anderen Gruppen D_{4h}^{17} , D_{4h}^{18} und D_{4h}^{20} mit den Diagrammen im Widerspruch stehen, als gesichert angesehen werden.

Es bleibt noch übrig, zu diskutieren, in welcher Weise sich dieser Befund ändern würde, wenn die bei P. Groth l. c. bloß als wahrscheinlich angegebene ditetragonal-bipyramidale Kristallklasse durch eine von niedriger Symmetrie zu ersetzen wäre. In dem Fall würde sich an der Atomanordnung nichts ändern und die makroskopisch gefundene niedrigere Symmetrie hätte ihren Grund in einer niedrigeren Eigensymmetrie des Zinnatoms. Als Raumgruppen kämen dann D_4^{10} , V_d^{12} , C_{4v}^{11} und C_4^6 in Betracht und es läßt sich an Hand der zitierten Nigglichschen Tabellen leicht nachweisen, daß für jede dieser Gruppen eine mit der angegebenen identische Atomanordnung möglich ist, welche einen mit (2) identischen Strukturfaktor besitzt.

Unter der Voraussetzung der Richtigkeit der ditetragonal-bipyramidalen Kristallklasse läßt sich also das bisher gefundene in folgender Weise zusammenfassen:

Weißes Zinn kristallisiert ditetragonal-bipyramidal; Raumgruppe D_{4h}^{19} ; mit den Achsen $a = 4,85$; $c = 3,15$ Å; im

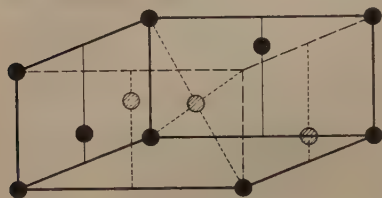


Fig. 2.

Anordnung der Atome im Elementarkörper des Zinns.

Elementarkörper sind vier Atome enthalten, welche eine der in dieser Raumgruppe möglichen vierzähligen Lagen einnehmen.

In Fig. 2 ist der dieser Feststellung entsprechende Elementarkörper aufgezeichnet.

Die Gleitrichtungen. Die

Untersuchungen, welche zu dem

obigen Ergebnis geführt haben, schließen schon eine Bestimmung der im Zinngitter auftretenden Gleitrichtungen in sich: Es wurden [100], [101] und [111] beobachtet. Gleichzeitig konnte festgestellt werden, daß sie verschieden häufig vorkommen. Am seltensten findet sich [111], welche bei normaler Temperatur überhaupt niemals gefunden wurde und bloß in einem Falle an einem bei erhöhter Temperatur gedehnten Draht auftrat. Derselbe Draht wurde auch in der Kälte gedehnt, wobei die Gleitungen in der Richtung [100] vor sich gingen; die Gleitebene war in beiden Fällen [110]. Die folgende Zusammenstellung (Tabelle 9) gibt ein Bild über die relative Häufigkeit des Auftretens der Gleitrichtungen im Zinngitter. Von den dort verzeichneten 15 Fällen tritt [100] in elf, [101] in drei und [111] in einem Falle auf. Man sieht also, daß auch hier, wie beim Zink, die dichtest belegte Kante des Gitters am besten gleitet, denn der Atomabstand auf [100] beträgt $3,15$ Å und ist die kürzeste vorkommende

Tabelle 9.

Nr.	Gleit- richtung	Gleit- fläche	Methode, nach der die Gleitfläche fest- gestellt wurde	Nr.	Gleit- richtung	Gleit- fläche	Methode, nach der die Gleitfläche fest- gestellt wurde
1	[101]	(100)	3	9	[100]	(110)	} Durch Identität der Gleitflächen 1 und 2
2	[100]	(100)	1 und 2	9a	[111]	(110)	
3	[100]	(110)	1 und 3	10	[100]	(110)	
4	[100]	(100)	1	11	[100]	(110)	
5	[100]	(100)	1 und 2	12	[100]	(110)	
6	[100]	(110)	1 und 2	13	[100]	(110)	1
7	[101]	(100)?	} Durch Analogie mit Nr. 1	14	[100]	(110)	1 und 2
8	[101]	(100)?					

Alle Indizierungen sind auf das röntgenographische Achsenkreuz bezogen.

Identitätsperiode. Dagegen läßt sich dieser Zusammenhang zwischen Gleitfähigkeit und Belegungsdichte nicht auf die zweitdichteste belegte Richtung übertragen; denn diese ist im Zinn-gitter die Raumdiagonale, auf welcher der Abstand zweier identischer Atome $4,44 \text{ \AA}$ beträgt. Diese Richtung ist aber als Gleitrichtung nur sehr selten vertreten, im Vergleich zu der mit $6,68 \text{ \AA}$ erst an vierter Stelle stehenden Seitenflächendiagonalen [101]. Die drittdichteste belegte digonale Achse mit einer Identitätsperiode von $5,84 \text{ \AA}$ wurde als Gleitrichtung niemals gefunden. Ob diese hier mitgeteilten Verhältnisse etwa in einer besonderen Orientierung der Ausgangsdrähte ihren Grund haben, muß dahingestellt bleiben. Eine direkte Bestimmung der Gitterorientierung in den dehnbaren Ausgangsdrähten konnte leider nicht durchgeführt werden, weil sich einerseits durch Reißen keine deutlichen Kristallflächen erzeugen ließen (auch nicht in flüssiger Luft) und andererseits eine dem Gitter eigentümliche Pseudosymmetrie die röntgenographische Bestimmung schwierig und unsicher macht. Diese Pseudosymmetrie besteht darin, daß die Identitätsperiode auf [101] annähernd doppelt so groß ist als die auf [100]:

$$6,68 \sim 2 \cdot 3,15,$$

und daher der Winkel zwischen [101] und $[101]^-$ 62° beträgt. Man kann also die Zone der digonalen Achse als pseudohexagonal ansprechen [vgl. Fig. 3]¹⁾. Dies äußert sich in den Röntgenogrammen darin, daß fast jeder Ebene mindestens noch eine ungleichwertige in bezug auf den Gleitwinkel so nahe steht, daß sie am Film nicht mehr mit Sicherheit unterschieden werden kann. Nur die Ebene (301) macht von den niedriger indizierten darin eine Ausnahme, doch schien es uns zu unsicher, auf diese eine Feststellung [Lage der Reflexion

¹⁾ Die Pseudosymmetrie äußert sich auch beim makroskopischen Habitus durch Zwillingsbildungen.

von (301)] eine Bestimmung der Gitterorientierung in der Ausgangslage zu gründen, weil man keine andere sichere Möglichkeit hat, diese zu kontrollieren.

In einem Falle hat sich gezeigt, daß die Ausgangsorientierung eines dehnbaren Drahtes rational war; sie hatte sich in diesem Draht bei der Entstehung [101] parallel der Drahtachse eingestellt. Dieser Kristall war gut dehnbar, was deswegen interessant ist, weil wir — wie oben erwähnt — häufig Gelegenheit hatten, eine nur um 6 bis 8° abweichende Gitterorientierung als Endlage eines gedehnten Bandes zu beobachten. Daraus läßt sich schließen, daß die bedeutende Verschiedenheit in den Eigenschaften eines dehnbaren Kristalls und eines gedehnten Bandes (wesentlich höhere Elastizitätsgrenzen des letzteren) in diesem Falle sicher nicht auf eine verschiedene Orientierung des Gitters zur Hauptspannungs-

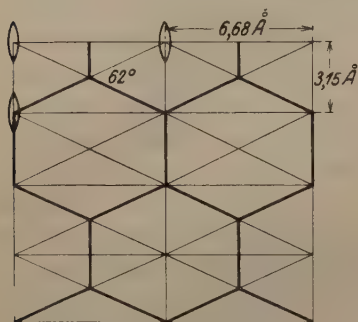


Fig. 3.
Pseudohexagonalität der Zone der
diagonalen Achse.

richtung zurückzuführen ist, da ja die Gitterorientierung in beiden Fällen übereinstimmt. Man wird also hier diese Verschiedenheit (wenn man sie nicht mit der verschiedenen äußeren Form in Zusammenhang bringen will) auf die beim Dehnen vor sich gehenden inneren Veränderungen des Kristalls zurückführen müssen.

Die Gleitflächen. Die erwähnte Pseudosymmetrie hat es auch sehr erschwert, die Gleitflächen kristallographisch zu indizieren, weil es

nicht möglich war, das Gitter in bezug auf zwei willkürlich gewählte Richtungen zu orientieren, wie dies beim Zink getan werden konnte. Da man auch keine Kristallflächen an Zinndrähten beobachten konnte, mußten zur Feststellung der Gleitflächen die folgenden Wege beschritten werden.

1. Aus den Intensitätsverhältnissen der Drehdiagramme um die Gleitrichtung ist es immer dann möglich, eine Entscheidung zwischen (100) und (110) als Gleitfläche zu treffen, wenn sich [100] als Gleitrichtung betätigt hat. Da nämlich Zinn die *K*-Strahlung des Cu so stark absorbiert, daß die untersuchten Objekte nicht völlig durchstrahlt wurden, spielt für die Intensität einer Interferenz der Umstand eine sehr wesentliche Rolle, ob die reflektierende Ebene einen großen Teil der Oberfläche des Kristalls ausmacht oder nicht. Wenn sich nun eine kristallographische Ebene als Gleitfläche betätigt, dann liegt sie im gedehnten Band nahezu parallel der Bandebene, ist

also sehr wesentlich an der Bildung der gesamten Oberfläche des Bandes beteiligt, da das Verhältnis der beiden extremen Querschnitte des letzteren bei normaler Dehnung etwa 1:6 beträgt. Hat sich z. B. (100) als Gleitfläche betätigt, so befindet sich (110), welche mit (100) 45° einschließt, in einer wesentlich ungünstigeren Lage für die Reflexion. In den Figuren 4a und 4b sind die geometrischen Verhältnisse aufgezeichnet, welche bei der Reflexion von (100) bzw. (110) in diesem Falle statthaben und man sieht daraus ohne weiteres, daß bei starker Absorption der eingestrahelten Welle in dem Durchleuchtungsmaterial (100) wesentlich intensiver auftreten muß als (110). Daß dies in der Tat der Fall ist, kann man durch den Vergleich der beiden Diagramme in Fig. 7a und b der Tafel erkennen. Fig. 7a stellt das Drehdiagramm eines Drahtes dar, bei welchem sich [100] als Gleitrichtung und (100) als Gleitebene betätigt haben, während in Fig. 7b ein Draht mit [100] als Gleitrichtung und (110) als Gleitfläche abgebildet ist. Man sieht aus diesen beiden Bildern, daß tatsächlich eine wesentliche Verschiedenheit in der Stärke der in Frage kommenden Reflexionen zu bemerken ist.

2. Für eine Überprüfung dieser Befunde kann

die Drehung um die Bandachse herangezogen werden. Man erhält hierbei eine Aufspaltung der Schichtlinien dadurch, daß die gleichwertigen Ebenen, welche früher — beim Drehen um die vierzählige Achse — in einem Punkte reflektierten, nunmehr entsprechend ihrer Neigung zur Bandebene in mehrere getrennte Punkte reflektieren müssen. Diejenigen Ebenen, welche das Band in seinem großen Durchmesser schneiden, werden dabei am stärksten aus ihrer Lage gebracht und daher die von ihnen stammenden Reflexionen am meisten von ihren ursprünglichen Stellen entfernt. Ebenen, welche das Band in seinem kleinen Durchmesser schneiden, werden am wenigsten gekippt; die Reflexionen bleiben einander benachbart. Die hierbei maßgebenden geometrischen Verhältnisse, für deren Formulierung wir Herrn K. Weissenberg zu bestem Danke verpflichtet sind, lassen sich etwa folgendermaßen darstellen:

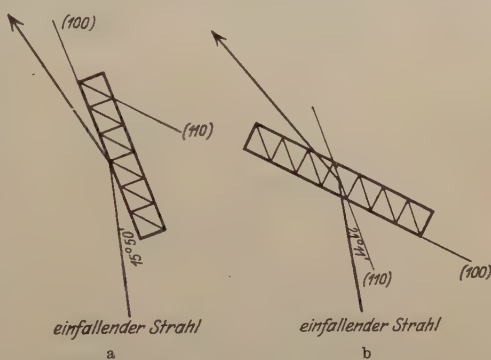


Fig. 4.

Die Figur zeigt die geometrischen Verhältnisse bei der Reflexion der (100)- und (110)-Ebene, wenn (100) Gleitebene ist. Das gezeichnete Rechteck mit den Kantenlängen 1 und 6 stellt einen rechteckig gedachten Querschnitt durch das in Wirklichkeit elliptische Band dar, welcher senkrecht zur Gleichrichtung geführt ist.

Diejenige Größe, durch welche die erwähnte Aufspaltung gemessen werden kann — der Winkelabstand der Interferenzen vom Äquator —, sei mit dem Buchstaben μ bezeichnet. Wir haben also diesen Winkel als Funktion der Abweichung der Drehachse von der rationalen Richtung zu berechnen. Er ist durch die Gleichung

$$\cos \mu_{hkl} = 2 \cos \varrho_{hkl} \cdot \sin \gamma_{hkl} \quad (3)$$

gegeben, worin γ_{hkl} der Gleitwinkel der betreffenden Ebene nur von hkl und der eingestrahnten Wellenlänge λ abhängig ist, so daß wir nunmehr ϱ als Funktion der Abweichung darstellen müssen. In Fig. 5 ist als Zeichenebene (100) gewählt, die [001]-Richtung (tetragonale Achse) ist die Drehachse beim Drehen um die Gleitrichtung, während mit D die neue Drehachse bezeichnet sei. Sie weicht von [001] um $\Delta \varphi$ in einer Ebene ab, welche durch sie und [001] hindurchgeht

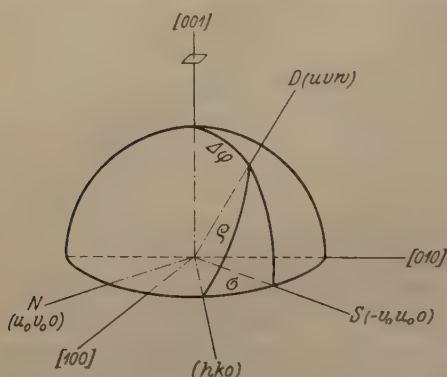


Fig. 5.

Zur Ableitung der Aufspaltungsformeln.

und durch ihren Schnitt mit der Lagenkugel zum Ausdruck gebracht ist. Ihre Normale N hat die Indizes $(u_0 v_0 0)$ und ihr Schnitt mit der Äquatorebene der Kugel die Indizes $(-v_0 u_0 0)$. Für alle Ebenen, welche beim Drehen um [001] auf den Äquator des Diagramms reflektiert haben, war $\varrho = 90^\circ$. Derjenige Winkel ϱ , welcher eine Ebene $(h k 0)$ jetzt (beim Drehen um D) charakterisiert, ist in Fig. 5 zwischen D und E eingetragen. Wir können ihn als Funktion von $\Delta \varphi$ in folgender Weise bestimmen:

$$\begin{aligned} \cos \varrho &= \cos \sigma \sin \Delta \varphi, \\ \cos \sigma &= \frac{-h v_0 + k u_0}{\sqrt{(h^2 + k^2)(u_0^2 + v_0^2)}}. \end{aligned}$$

Der nunmehr für die Ebene $(h k 0)$ geltende Aufspaltungswinkel μ ist nach (3) gegeben durch:

$$\cos \mu_{h k 0} = 2 \sin \gamma_{h k 0} \cdot \sin \Delta \varphi \frac{-h + v_0 k u_0}{\sqrt{(h^2 + k^2)(u_0^2 + v_0^2)}}.$$

Die Reflexionen am früheren Äquator stammten aber nicht nur von der Ebene $(h k 0)$ in ihren beiden reflexionsfähigen Lagen, sondern waren auch noch durch die Ebene $(\bar{h} k 0)$ erzeugt, also in Wirklichkeit eine Überlagerung von vier Interferenzen (vgl. hierzu das

auf Seite 79 Gesagte). Die entsprechenden Werte der Aufspaltungswinkel sind:

$$\cos \mu_{hk0} = 2 \sin j \sin \Delta \varphi \frac{(-h v_0 + k u_0)}{\sqrt{(h^2 + k^2)(u_0^2 + v_0^2)}},$$

$$\cos \mu_{\bar{h}k0} = 2 \sin j \sin \Delta \varphi \frac{(-h u_0 - k v_0)}{\sqrt{(h^2 + k^2)(u_0^2 + v_0^2)}}.$$

Die Indizes bei $\sin j$ sind hier weggelassen, weil die Gleitwinkel der beiden Ebenen übereinstimmen.

Um diese Formeln für die Bestimmung der Gleitebenen anwenden zu können, haben wir zu berücksichtigen, daß beim Drehen um die Bandachse die Abweichung der Drehachse von [001] in der Ebene (100) erfolgt, wenn (100) Gleitfläche ist, daß die Kippung aber in (110) stattfindet, wenn sich (110) als Gleitebene betätigt. Die für diese beiden Fälle spezialisierten Gleichungen lauten:

$$\cos \mu_1 = \frac{2h}{\sqrt{h^2 + k^2}} \sin j \cdot \sin \Delta \varphi$$

für (100)

$$\cos \mu_2 = \frac{2k}{\sqrt{h^2 + k^2}} \sin j \cdot \sin \Delta \varphi,$$

$$\cos \mu_1 = \sqrt{2} \frac{h - k}{\sqrt{h^2 + k^2}} \sin j \cdot \sin \Delta \varphi$$

für (110)

$$\cos \mu^2 = \sqrt{2} \frac{h + k}{\sqrt{h^2 + k^2}} \sin j \cdot \sin \Delta \varphi.$$

Die Aufspaltungen, welche aus diesen vier Gleichungen folgen, sind in den Tabellen 10 a und 10 b zusammengestellt. Durch Vergleich der im Diagramm gefundenen Abstände der aufgespaltenen

Tabelle 10a. Aufspaltungen der am Äquator liegenden Punkte bei Drehung um die Bandachse. Gleitebene (100).

$$\Delta \varphi = 8^\circ; \quad \sin \Delta \varphi = 0,140.$$

Indi- zierung	$\sin \gamma$	$\cos \sigma_1$	$\cos \sigma_2$	$\sin \gamma \Delta \varphi$	$\cos \mu_1$	$\cos \mu_2$	Abstand vom Äquator in mm	
020	0,272 ₅	1	0	0,0381	0,0762	0	4,33	0
220	0,376	0,708	0,708	0,0526	0,0781 ₅	0,0781 ₅	4,30	4,30
040	0,535	1	0	0,0749	0,1498	0	8,55	0
420	0,595	0,447 ₅	0,896	0,0833	0,0744	0,149 ₂	4,24	8,50
440	0,750	0,708	0,708	0,1050	0,149 ₈	0,149 ₈	8,50	8,50
600	0,798	1	0	0,1118	0,223 ₆	0	12,70	0
620	0,842	0,307 ₅	0,952	0,117 ₉	0,0726	0,225	4,20	12,70
640	0,952	0,551	0,835	0,133 ₂	0,141 ₂	0,222	8,30	12,70

Tabelle 10b. Aufspaltung der Äquatorpunkte beim Drehen um die Bandachse. Gleitebene (110). $\Delta\varphi = 8^\circ$; $\sin \Delta\varphi = 0,140$.

Indi- zierung	$\sin \gamma$	$\cos \sigma_1$	$\cos \sigma_2$	$\sin \gamma$ $\sin \Delta\varphi$	$\cos \mu_1$	$\cos \mu_2$	Entfernung vom Äquator in mm	
020	0,272 ₅	0,708	0,708	0,0381	0,0540	0,0540	3,07	3,07
220	0,376	1	0	0,0526	0,105 ₂	0	6,04	0
040	0,535	0,708	0,708	0,0749	0,106	0,106	6,04	6,04
420	0,595	0,318	0,951	0,0833	0,0530	0,158 ₅	3,00	9,00
440	0,750	1	0	0,1050	0,210	0	12	0
600	0,798	0,708	0,708	0,111 ₈	0,158 ₅	0,158 ₅	9	9
620	0,842	0,890	0,456	0,117 ₉	0,210	0,108	12	6
640	0,952	0,981	0,201	0,133 ₂	0,262	0,0540	14,7	3,07

Punkte vom Äquator mit den in der letzten Spalte dieser Tabellen stehenden Zahlen läßt sich entscheiden, welche der beiden Ebenen sich als Gleitebene bestätigt hat. Als Fig. 8 der Tafel ist ein Diagramm wiedergegeben, welches bei der Drehung um die Bandachse entstanden ist. Der oben erwähnte Vergleich entscheidet hier, wie man sich durch Vermessung überzeugen kann, für die Ebene (110).

Beide hier angegebenen Methoden zur Bestimmung der Gleitflächen sind aber nicht anwendbar, wenn man [101] als Gleitrichtung gefunden hat. Die erste Methode versagt in diesem Falle deshalb, weil hier als Gleitflächen hauptsächlich (100) und (101) in Betracht kommen, welche sich in ihren Gleitwinkeln nur um 25 Minuten unterscheiden. Ein Vergleich ihrer Intensitäten ist daher nicht möglich. Die zweite Methode verliert hier ihre Sicherheit dadurch, daß in diesem Falle die Schichtlinien so nahe beisammen liegen, daß schon bei einer geringen Aufspaltung das Diagramm völlig unentwirrbar würde. Wir haben daher zur Bestimmung der Gleitflächen in diesem Falle zu einer dritten Methode gegriffen, welche in folgendem besteht: Wenn man bei [101] als Gleitrichtung über die auftretende Gleitebene eine Annahme macht, so läßt sich diese Annahme im Nachhinein röntgenographisch prüfen. Da nur zwei Ebenen — (100) und (101) — als Gleitflächen ernstlich in Betracht kommen, wird diese Annahme hier beinahe zu einer Alternative zwischen diesen beiden Ebenen. Nehmen wir also etwa an, es habe sich (100) als Gleitfläche betätigt, so ist hierdurch im Verein mit der festgestellten Gleitrichtung [101] die Lage des Gitters im gedehnten Band völlig festgelegt. Man kann sich nun fragen, wie man dieses Band in der Kamera einzustellen hat, damit eine rationale, gut erkennbare Richtung in die Drehachse zu liegen kommt. Denkt man sich, das Band sei gerissen und hierbei (wie etwa beim Zink) als Reißfläche eine Gleitfläche erschienen,

und blickt man dann senkrecht auf diese Fläche, so bietet sich der in Fig. 6 dargestellte Anblick: Man sieht, daß beim Kippen des Bandes in der Gleitebene um 62° entweder ¹⁾ die tetragonale Achse oder eine Richtung, welche von $[101]$ um 6° abweicht, parallel der Drehachse erscheinen muß. Kippt man nicht in der Bandebene, sondern senkrecht dazu — also in der (101) Ebene — um 41° , so gelangt, wie Fig. 7 zeigt, $[111]$ parallel der Drehachse zu liegen. Man hat also ein Diagramm von dem Aussehen des Raumdiagonalendiagramms zu erwarten. Nimmt man aber an, daß sich (101) als Gleitfläche betätigt hat, so kommt man durch eine analoge Betrachtung zu folgendem: Beim Kippen in der Bandebene um 41° hat man ein Drehdiagramm um die Raumdiagonale zu erwarten, während beim

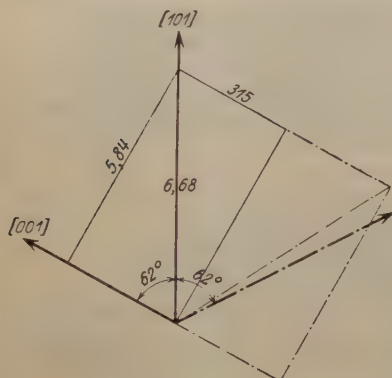


Fig. 6.

Geometrische Verhältnisse beim Kippen des Bandes in der Gleitebene.

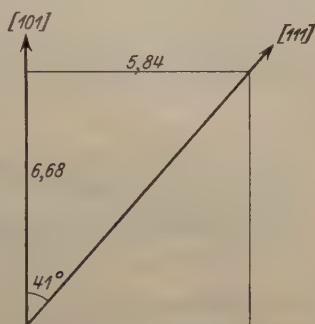


Fig. 7.

Geometrische Verhältnisse beim Kippen des Bandes senkrecht zur Gleitebene.

Kippen senkrecht zur Bandebene um 62° entweder $[100]$ oder eine irrationale Richtung in parallele Lage zur Drehachse kommt. Wir haben bei dem Draht 1 der Tab. 9 das Band so eingestellt, daß der Winkel zwischen Gleitrichtung und der Drehachse in einer zur Gleitfläche senkrechten Ebene 41° betrug und dabei das in Fig. 6 der Tafel wiedergegebene Diagramm erhalten; ein analoges Diagramm bekommt man auch durch Kippen in der entgegengesetzten Richtung um denselben Betrag. Man kann daraus den Schluß ziehen, daß (100) Gleitfläche ist. Wäre (101) Gleitebene gewesen, so hätte in beiden Fällen eine irrationale Richtung auftreten müssen. An dem Draht Nr. 4 der Tab. 9 haben wir die Zuverlässigkeit dieser Methode dadurch geprüft, daß wir ein Band mit der Gleitrichtung $[100]$ und der aus

¹⁾ Da man ja nicht weiß, auf welche Seite man gekippt hat.

der Intensitätsverteilung schon bestimmten Gleitebene (110) nach analogen Überlegungen so einstellten, daß im Falle von (110) die Raumdiagonale, im Falle von (100) die Flächendiagonale erscheinen mußte. Das Auftreten der Raumdiagonale parallel der Drehachse ließ erkennen, daß sich die hier dargestellte Methode 3 in diesem Falle bewährt hatte.

In dem bereits einmal erwähnten Falle, daß in der Kälte und in der Wärme bei verschiedenen Gleitrichtungen — [100] und [111] — sich dieselbe Gleitebene betätigte, kann man ohne weiteres auch die Gleitfläche angeben, weil sie beide Gleitrichtungen enthalten muß; sie ist (110).

In der Tabelle 9 ist eine Zusammenstellung dieser Ergebnisse nebst der in den einzelnen Fällen angewendeten Methode gegeben. Wiederum sieht man bei den Gleitflächen ein Hervortreten der dicht belegten Ebenen, aber auch hier ist eine kleine Abweichung vom Parallelismus zwischen Belegungsdichte und Gleitfähigkeit zu verzeichnen. Es treten wohl die beiden dichtest belegten Ebenen (100) und (110) allein als Gleitflächen auf, aber es ist die letztere etwas häufiger (8 Fälle) als erstere (3 Fälle) vertreten, obgleich sie im Verhältnis $1:\sqrt{2}$ weniger dicht belegt ist.

Zusammenfassung.

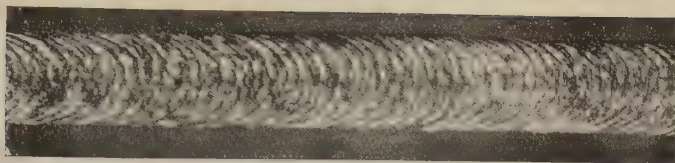
1. Es wurde gefunden, daß die allgemeinen Erscheinungen beim Dehnen von Zinnekristalldrähten analog den beim Zink festgestellten sind.

2. Das Gitter des weißen Zinns wurde aus Drehdiagrammen mit Hilfe der Schichtlinienbeziehung bestimmt: $a = 5,84 \text{ \AA}$; $c = 3,15 \text{ \AA}$. Der Elementarkörper ist raumzentriert und enthält 4 Atome; ihre Anordnung ist in Fig. 2 enthalten. (Die Achsen sind relativ zu den kristallographischen um 45° gedreht.)

3. Als Gleitrichtungen wurden [100], [101] und [111] (nur in der Wärme) beobachtet. Am häufigsten tritt [100] auf.

4. An Gleitebenen konnten (110) und (100) festgestellt werden; (110) kommt wesentlich häufiger vor.

Den Herren Dr. E. Schmid und O. Haase danken wir bestens für ihre Unterstützung bei der Darstellung der Einkristalldrähte. Die Photographien der Tafel wurden mit der photographischen Einrichtung des Materialprüfungsamtes in Lichterfelde hergestellt. Herrn Professor Dr. O. Bauer und Herrn Dr. O. Vogel dieses Amtes sind wir für ihr liebenswürdiges Entgegenkommen zu bestem Danke verpflichtet.

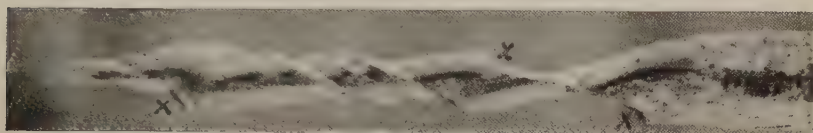


Vergrößerung 12 fach.

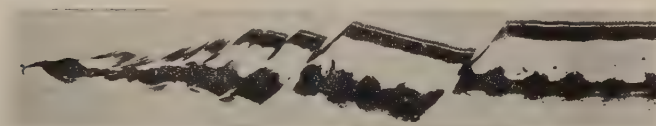


Vergrößerung 5 fach.

Fig. 1. Zinneinkristallbänder mit typischen Gleitellipsen.

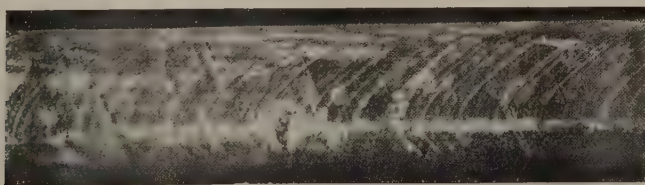


Vergrößerung 15 fach.

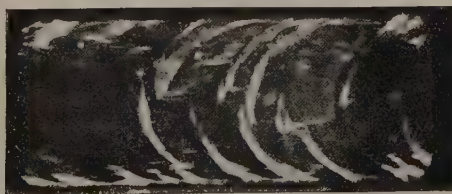


Vergrößerung 17 fach.

Fig. 2. Zinneinkristalle, an welchen das Auftreten von Gleitschichten besonders deutlich zu sehen ist. Die Stellen, die ein Umbiegen der Gleitflächen in die Kraftrichtung erkennen lassen, sind mit \times bezeichnet.



Vergrößerung 15 fach.



Vergrößerung 17 fach.

Fig. 3. Man sieht hier, daß Gleitellipsen an Zinkkristallen (oben) glatt verlaufen, während sie an Zinnbändern (unten) unterbrochen und gestuft erscheinen.



Fig. 4. $\frac{1}{2}$ nat. Größe.
Drehdiagramm eines Zinnbandes um die Gleitrichtung (tetragonale Achse).



Fig. 5. $\frac{1}{2}$ nat. Größe.
Drehdiagramm eines Zinnbandes mit [101] als Gleitrichtung
(um [101] gedreht).



Fig. 7 a. $\frac{1}{2}$ nat. Größe.
An der starken Intensität der Reflexion von (100) am Äquator erkennt man, daß (100) Gleitebene ist [die Reflexion von (110) ist sehr schwach].



Fig. 6. $\frac{1}{2}$ nat. Größe.
Drehdiagramm eines Zinnbandes um [111].



Fig. 8. $\frac{1}{2}$ nat. Größe.
Drehdiagramm um die Bandebene. Der Vergleich des Diagrammapparators mit den Tabellen 10 a und 10 b entscheidet für (110) als Gleitebene.



Fig. 7 b. $\frac{1}{2}$ nat. Größe.
An der starken Intensität der Reflexion von (110) am Äquator sieht man, daß diese Ebene Gleitfläche ist [die Reflexion von (100) ist nur ganz schwach].

Zur Kenntnis der Dispersion der magnetischen Doppelbrechung.

Von G. Szivessy in Münster i. W.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 29. Juli 1923.)

§ 1. Einleitung. Bekanntlich gilt für die in einem isotropen Körper durch ein äußeres elektrisches oder magnetisches Feld hervorgerufene Doppelbrechung das Gesetz

$$\psi = ClH^2, \quad (1)$$

wobei ψ die relative Verzögerung zwischen außerordentlicher und ordentlicher Welle, l die Länge der durchstrahlten Schicht des ursprünglich isotropen Körpers und H die äußere Feldstärke ist. Die Materialkonstante C heißt die Kerrsche bzw. Cotton-Moutonsche Konstante, je nachdem das äußere Feld ein elektrisches bzw. magnetisches ist.

C hängt von der Farbe der hindurchgehenden Strahlung ab, und zwar hat Havelock¹⁾ die Beziehung aufgestellt

$$C = h \frac{(n^2 - 1)^2}{n\lambda}, \quad (2)$$

wobei λ die Wellenlänge der Strahlung, n der Brechungsindex der ursprünglich isotropen Flüssigkeit und h eine von der Wellenlänge unabhängige, nur von der Natur und Temperatur des Körpers abhängige Größe, die sogenannte Havelocksche Konstante, ist.

Das Havelocksche Gesetz ist für die elektrische Doppelbrechung bei konstanter Temperatur für verschiedene Flüssigkeiten wiederholt geprüft worden²⁾, für Nitrobenzol auch innerhalb eines größeren Temperaturintervalls³⁾. Es hat sich dabei im allgemeinen als richtig erwiesen, nur bei Flüssigkeiten mit geringer Dispersion, wie z. B. Äthyläther, scheinen Abweichungen vorzukommen. Für die magnetische Doppelbrechung sind entsprechende Messungen bei konstanter Temperatur nur an einigen wenigen Flüssigkeiten⁴⁾, innerhalb eines größeren Temperaturintervalls nur an Nitrobenzol⁵⁾ ausgeführt worden.

¹⁾ T. H. Havelock, Proc. Roy. Soc. (A) **80**, 28, 1907.

²⁾ T. H. Havelock, Phys. Rev. **28**, 136, 1909; Mc Comb, ebenda **29**, 525, 1909; N. Lyon, Ann. d. Phys. **46**, 753, 1915.

³⁾ G. Szivessy, ZS. f. Phys. **2**, 30, 1920.

⁴⁾ C. A. Skinner, Phys. Rev. **29**, 541, 1909; A. Cotton und H. Mouton, Ann. chim. phys. **20**, 213, 1910.

⁵⁾ G. Szivessy, Ann. d. Phys. **69**, 231, 1922.

Man hat bisher diesen experimentellen Prüfungen des Havelock'schen Gesetzes vom theoretischen Standpunkte aus nur geringe Bedeutung beigemessen, weil man der Ansicht war, daß jede der zur Erklärung der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung aufgestellten Theorien dieses Gesetz ergeben müsse¹⁾. Neuerdings hat nun aber Herzfeld²⁾ gezeigt, daß auch theoretische Ansätze möglich sind, die zu anderen Dispersionsgesetzen für die Konstante C führen; damit hat die Frage nach dem Geltungsbereich des Havelock'schen Gesetzes erneut an Interesse gewonnen.

Anläßlich von Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Doppelbrechung habe ich für eine Anzahl organischer Flüssigkeiten die Cotton-Moutonsche Konstante C und ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge bei konstanter Temperatur absolut gemessen. Da, wie schon bemerkt, das die Dispersion der magnetischen Doppelbrechung betreffende Beobachtungsmaterial nur gering ist, möchte ich jetzt mit Rücksicht auf die erwähnte Arbeit von Herzfeld die Messungsergebnisse hier kurz mitteilen, zumal es sich zum Teil um Flüssigkeiten handelt, an welchen absolute Messungen der Cotton-Moutonschen Konstante und ihrer Dispersion noch nicht ausgeführt wurden.

§ 2. Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie ich sie bei den später ausgeführten Messungen der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Doppelbrechung benutzt und beschrieben habe³⁾; es genügt daher, auf die dortigen Angaben zu verweisen und nur die Verschiedenheiten hervorzuheben, die bei der Ausführung absoluter Messungen erforderlich waren.

Bei diesen mußte sich die untersuchte Flüssigkeit ganz innerhalb des homogenen Magnetfeldes befinden.

Die Messingplatte m (Fig. 1), aus welcher der am unteren Polschuh p_1 des vertikal gestellten Halbringelevtromagnets angebrachte Flüssigkeitstrog bestand, war 5,9 cm lang, 4,5 cm breit und 0,7 cm hoch; sie konnte mittels Schwalbenschwanzführung zwischen den 0,5 cm breiten und 0,4 cm hohen Leisten f_1, f_2 eingeführt werden. Diese waren auf dem Messingring r aufgeschraubt, dessen quadratischer Querschnitt 0,5 cm Seitenlänge besaß. Die beiden Anschlagstifte a dienten dazu, jedesmal ein gleich tiefes Einschieben der Messingplatte

¹⁾ Vgl. z. B. W. Voigt, Gött. Nachr. 1912, S. 588.

²⁾ K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. 69, 369, 1922.

³⁾ G. Szivessy, ebenda 68, 127, 1922.

in die Führungsleisten zu sichern. Die Messingplatte trug drei parallele Ausbohrungen von kreisrundem Querschnitt. Die mittlere Ausbohrung d von 0,55 cm Durchmesser, deren Wandung zur Vermeidung von Reflexionen des hindurchgehenden Strahlenbündels mit Ruß geschwärzt war, enthielt die zu untersuchende Flüssigkeit; die beiden seitlichen von je 0,5 cm Durchmesser fanden ihre Fortsetzungen in den Ansatzrohren r und wurden zwecks Konstanthaltung der Flüssigkeitstemperatur von Wasser durchspült. Zu der mittleren Ausbohrung d führten die beiden Zuführungsrohre n_1, n_2 von je 0,35 cm Durchmesser; sie dienten zum Einfüllen der zu untersuchenden Flüssigkeit, enthielten die zur Messung der Flüssigkeitstemperatur dienenden Thermoelemente t_1, t_2 und waren während der Messungen durch Korke k_1, k_2 verschlossen. Den Verschluß der mittleren Ausbohrung d bildeten zwei (mittels Fischleim) spannungsfrei aufgeklebte Deckgläschen g ; die Prüfung auf Spannungsfreiheit erfolgte in der in der zitierten Abhandlung beschriebenen Weise.

Der Messingring v konnte auf dem Polschuh p_1 gedreht werden; nach erfolgter richtiger Einstellung wurde er durch Anziehen der Schraube w festgehalten. Beide Polschuhe p_1, p_2 waren zwecks Kühlung von einer Kupferrohrspirale (in Fig. 1 nicht gezeichnet) umgeben, welche ebenso wie die Rohre r an die Wasserleitung angeschlossen und während einer Messungsreihe dauernd durchspült wurde; es konnte auf diese Weise erzielt werden, daß die von den beiden Thermoelementen t_1, t_2 angezeigten Temperaturen um nicht mehr als $1/10^\circ\text{C}$ voneinander abwichen. Die Einzelheiten der Temperaturmessung sind in der erwähnten Arbeit ausführlich angegeben.

Um zu verhindern, daß die Messingplatte beim Erregen des Magnetfeldes von den sich dann etwas nähernden Polschuhen p_1, p_2 festgeklemmt wurde, wurden vier kleine, 0,8 cm hohe Messingzylinder z zwischen die Polschuhe geschoben; hierdurch war während der Messungen ein konstanter Polabstand gesichert.

Die Messung der Doppelbrechung erfolgte wieder mit Hilfe eines Braceschen Halbschattenkompensators von variabler Empfindlich-

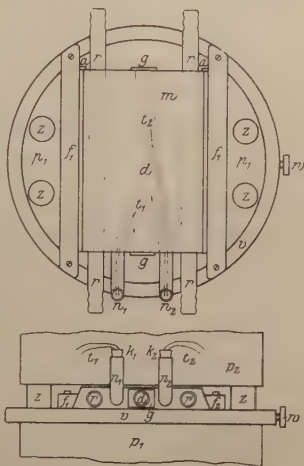


Fig. 1.

keit¹⁾, der so orientiert war, daß die Schwingungsrichtung seiner Halbschattenplatte mit der Kraftlinienrichtung des Magnetfeldes zusammenfiel und gegen die Schwingungsrichtungen der gekreuzten Nicol unter 45° geneigt war. Bezeichnen wir bei dieser Orientierung mit α das Halbschattenazimut der Kompensatorplatte vor Erregung des Magnetfeldes, mit α' ihr Halbschattenazimut nach Erregung des Feldes, mit φ die relative Verzögerung der Kompensatorplatte für die benutzte Wellenlänge, so bestimmt sich die relative Verzögerung zwischen außerordentlicher und ordentlicher Welle gemäß

$$\psi = \frac{1}{2\pi} \sin \varphi (\sin 2\alpha' - \sin 2\alpha). \quad (3)$$

Zur Verwendung kamen die Wellenlängen

$$\lambda = 486 \text{ m}\mu, 520 \text{ m}\mu, 550 \text{ m}\mu, 589 \text{ m}\mu, 620 \text{ m}\mu, 656 \text{ m}\mu,$$

die in der früher beschriebenen Anordnung mittels eines Monochromators gewonnen wurden. Die diesen Wellenlängen entsprechenden relativen Verzögerungen φ der beiden benutzten Kompensatorplatten sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 1.

λ (in m μ)	486	520	550	589	620	656
φ bei Kompensatorplatte I . .	0,0131	0,0115	0,0101	0,0081	0,0068	0,0057
φ bei Kompensatorplatte II . .	0,0392	0,0345	0,0302	0,0244	0,0205	0,0172

Die Brechungsindizes wurden mit Hilfe eines Pulfrichschen Refraktometers gemessen, und zwar für die Wellenlängen $\lambda = 486 \text{ m}\mu$, $589 \text{ m}\mu$, $656 \text{ m}\mu$; als Lichtquelle diente dabei eine Wasserstoff-Geissler-röhre bzw. eine Natriumflamme. Die den übrigen Wellenlängen entsprechenden Brechungsindizes wurden aus den so beobachteten Werten durch Interpolation gewonnen. Die Bestimmung der Temperaturkoeffizienten innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls ermöglichte es, die Brechungsindizes auf diejenige Temperatur t umzurechnen, bei welcher die Messung der magnetischen Doppelbrechung ausgeführt worden war.

Die magnetische Feldstärke wurde in der früher angegebenen Weise konstant gehalten und hatte bei allen Beobachtungen denselben Wert; ihre Ausmessung erfolgte mit Hilfe einer Hartmann und Braunschen Wismutspirale und ergab

$$H = 10\,100 \text{ Gauß.}$$

¹⁾ G. Szivessy, ZS. f. Phys. 6, 311, 1921; vgl. auch F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys., 14. Aufl., S. 404, 1923.

Mit diesem Werte der Feldstärke und der Länge $l = 5,9$ cm des Flüssigkeitsroges ergab sich für Nitrobenzol¹⁾ aus (1)

$$C = 2,41 \cdot 10^{-12}$$

bei der Wellenlänge $\lambda = 589 \text{ m}\mu$ und der Temperatur $t = 19,5^\circ \text{C}$, was mit den Beobachtungen von Cotton und Mouton²⁾ gut übereinstimmt.

§ 3. Messungsergebnisse. In den folgenden Tabellen, welche die Beobachtungsergebnisse enthalten, bedeutet:

t die Temperatur in Celsius-Skala, bei welcher die Messung der magnetischen Doppelbrechung ausgeführt wurde; sie ist der Mittelwert der durch die Thermoelemente t_1 und t_2 ermittelten Temperaturen;

Kpl. die Kompensatorplatte, deren relative Verzögerungen φ in Tabelle 1 zusammengestellt sind;

λ die Wellenlänge der benutzten Strahlung (in Zentimetern);

α das Azimut der Halbschattenstellung der Kompensatorplatte vor Erregung des Magnetfeldes;

α' das Azimut der Halbschattenstellung der Kompensatorplatte nach Erregung des Magnetfeldes;

ψ die nach (3) berechnete relative Verzögerung zwischen außerordentlicher und ordentlicher Welle;

C die nach (1) berechnete Cotton-Moutonsche Konstante;

n den Brechungsindex bei der Temperatur t ;

h die nach (2) aus C , n und λ berechnete Havelocksche Konstante.

Sämtliche untersuchten Flüssigkeiten sind von Kahlbaum als „purissimum“ bezogen worden, mit Ausnahme von Chlorbenzol, Brombenzol und Benzoylchlorid, die von Merck stammten.

Tabelle 2. Toluol.

$t = 19,4^\circ \text{C}$; Kpl. I.

$\lambda \cdot 10^7$	2α	$2\alpha'$	$\psi \cdot 10^4$	$C \cdot 10^{13}$	n	$h \cdot 10^{17}$
486	20° 17'	22° 41'	5,10	8,47	1,5080	3,82
520	20 02	22 33,5	4,72	7,84	1,5034	3,86
550	19 55	22 34	4,35	7,23	1,5000	3,82
589	19 43	22 47	4,04	6,71	1,4964	3,85
620	19 31	22 59	3,83	6,37	1,4944	3,88
656	19 15,5	23 06	3,56	5,92	1,4921	3,85

Mittel: $h = 3,85 \cdot 10^{-17}$.

¹⁾ Von Kahlbaum als „purissimum“ geliefert.

²⁾ A. Cotton und H. Mouton, Ann. chim. phys. 20, 194, 1910; C. R. 151, 863, 1910.

Tabelle 3. Xylol-para.

 $t = 19,7^{\circ}\text{C}$; Kpl. I.

$\lambda \cdot 10^7$	2α	$2\alpha'$	$\psi \cdot 10^4$	$C \cdot 10^{13}$	n	$h \cdot 10^{17}$
486	20 ⁰ 14'	22 ⁰ 33'	4,92	8,18	1,5068	3,70
520	19 44,5	22 12	4,60	7,65	1,5025	3,78
550	19 17	21 51	4,23	7,03	1,4993	3,72
589	18 52	21 50	3,93	6,53	1,4958	3,76
620	18 31	21 48	3,66	6,08	1,4938	3,71
656	18 10,5	21 53	3,46	5,76	1,4918	3,75

Mittel: $h = 3,73 \cdot 10^{-17}$.

Tabelle 4. Xylol-meta.

 $t = 20,2^{\circ}\text{C}$; Kpl. I.

$\lambda \cdot 10^7$	2α	$2\alpha'$	$\psi \cdot 10^4$	$C \cdot 10^{13}$	n	$h \cdot 10^{17}$
486	20 ⁰ 24'	22 ⁰ 41'	4,85	8,06	1,5079	3,64
520	20 09	22 30	4,39	7,29	1,5039	3,58
550	20 44	23 18,5	4,20	6,99	1,5008	3,68
589	19 25	22 18	3,81	6,33	1,4974	3,62
620	19 02	22 15	3,57	5,93	1,4952	3,60
656	19 41	23 15,5	3,31	5,50	1,4932	3,56

Mittel: $h = 3,61 \cdot 10^{-17}$.

Tabelle 5. Chlorbenzol.

 $t = 19,8^{\circ}\text{C}$; Kpl. I.

$\lambda \cdot 10^7$	2α	$2\alpha'$	$\psi \cdot 10^4$	$C \cdot 10^{13}$	n	$h \cdot 10^{17}$
486	21 ⁰ 32'	24 ⁰ 27,5'	6,15	10,21	1,5371	4,11
520	21 27	24 33,5	5,73	9,53	1,5325	4,18
550	21 15	24 30,5	5,29	8,79	1,5290	4,13
589	21 04	24 50	4,90	8,14	1,5250	4,16
620	20 54	25 07	4,60	7,65	1,5225	4,15
656	20 40	25 21	4,29	7,12	1,5201	4,13

Mittel: $h = 4,14 \cdot 10^{-17}$.

Tabelle 6. Brombenzol.

 $t = 20,2^{\circ}\text{C}$; Kpl. I.

$\lambda \cdot 10^7$	2α	$2\alpha'$	$\psi \cdot 10^4$	$C \cdot 10^{13}$	n	$h \cdot 10^{17}$
486	21 ⁰ 49'	24 ⁰ 30,5'	5,65	9,39	1,5735	3,30
520	21 35	24 24,5	5,21	8,66	1,5682	3,32
550	21 20	24 18	4,82	8,01	1,5642	3,29
589	21 05	24 26,5	4,38	7,27	1,5596	3,26
620	20 52	24 41	4,17	6,94	1,5568	3,31
656	20 41	24 55	3,88	6,45	1,5542	3,28

Mittel: $h = 3,29 \cdot 10^{-17}$.

Tabelle 7. Chinolin.

 $t = 19,7^{\circ}\text{C}$; Kpl. II.

$\lambda \cdot 10^7$	2α	$2\alpha'$	$\psi \cdot 10^3$	$C \cdot 10^{13}$	n	$h \cdot 10^{17}$
486	$9^{\circ} 42'$	$11^{\circ} 59'$	1,52	2,52	1,6495	6,83
520	9 31	11 53,5	1,39	2,32	1,6414	6,89
550	9 22	11 50,5	1,27	2,11	1,6351	6,80
589	9 17	12 06	1,17	1,95	1,6276	6,88
620	9 09	12 14,5	1,08	1,80	1,6218	6,81
656	9 1,5	12 30	1,03	1,70	1,6184	6,88

Mittel: $h = 6,85 \cdot 10^{-17}$.

Tabelle 8. Anethol.

 $t = 19,1^{\circ}\text{C}$; Kpl. II.

$\lambda \cdot 10^7$	2α	$2\alpha'$	$\psi \cdot 10^3$	$C \cdot 10^{13}$	n	$h \cdot 10^{17}$
486	$9^{\circ} 57'$	$12^{\circ} 0,5'$	1,37	2,27	1,5780	7,85
520	9 44	11 49,5	1,23	2,04	1,5707	7,74
550	9 31	11 45,5	1,15	1,92	1,5652	7,86
589	9 17	11 47,5	1,05	1,74	1,5593	7,80
620	9 2,5	11 50	0,98	1,63	1,5560	7,77
656	8 52	11 59,5	0,92	1,53	1,5526	7,83

Mittel: $h = 7,81 \cdot 10^{-17}$.

Tabelle 9. Benzoylchlorid.

 $t = 19,9^{\circ}\text{C}$; Kpl. II.

$\lambda \cdot 10^7$	2α	$2\alpha'$	$\psi \cdot 10^4$	$C \cdot 10^{13}$	n	$h \cdot 10^{17}$
486	$8^{\circ} 41'$	$10^{\circ} 32'$	12,35	2,05	1,5699	7,30
520	8 32	10 25	11,10	1,84	1,5637	7,18
550	8 21,5	10 24	10,55	1,75	1,5591	7,34
589	8 07	10 24	9,57	1,59	1,5546	7,25
620	7 51	10 22,5	8,88	1,48	1,5509	7,18
656	7 40,5	10 33,5	8,53	1,42	1,5481	7,38

Mittel: $h = 7,27 \cdot 10^{-17}$.

Tabelle 10. Benzylalkohol.

 $t = 20,2^{\circ}\text{C}$; Kpl. I.

$\lambda \cdot 10^7$	2α	$2\alpha'$	$\psi \cdot 10^4$	$C \cdot 10^{13}$	n	$h \cdot 10^{17}$
486	$15^{\circ} 14'$	$17^{\circ} 18'$	4,53	7,53	1,5529	2,85
520	14 56	16 59,5	3,97	6,59	1,5481	2,72
550	14 47	17 1,5	3,80	6,31	1,5445	2,79
589	14 33	17 10	3,56	5,91	1,5406	2,84
620	14 25	17 18	3,29	5,47	1,5381	2,80
656	14 19,5	17 29,5	3,03	5,03	1,5359	2,75

Mittel: $h = 2,79 \cdot 10^{-17}$.

Tabelle 11. Benzonitril.

 $t = 19,4^{\circ}\text{C}$; Kpl. I.

$\lambda \cdot 10^7$	2α	$2\alpha'$	$\psi \cdot 10^4$	$C \cdot 10^{13}$	n	$h \cdot 10^{17}$
486	$16^{\circ} 43'$	$19^{\circ} 46'$	6,62	10,99	1,5441	4,30
520	16 17	19 33	6,23	10,35	1,5384	4,43
550	15 51,5	19 18	5,78	9,60	1,5341	4,42
589	15 25	19 17	5,22	8,66	1,5294	4,35
620	15 3,5	19 26	4,96	8,23	1,5270	4,40
656	14 41	19 27	4,53	7,53	1,5246	4,29

Mittel: $h = 4,37 \cdot 10^{-17}$.

Aus diesen Messungen ergibt sich, daß die nach Formel (2) berechnete Größe h bei konstanter Temperatur unabhängig von der Wellenlänge ist; bei den hier untersuchten Flüssigkeiten gehorcht somit die Dispersion der magnetischen Doppelbrechung dem Havelockschen Gesetz.

Münster i. W., Physikalisches Institut der Universität.

Echte optische Resonanz bei Röntgenstrahlen.

Von Gustav Mie in Halle.

(Zweite Mitteilung.)

(Eingegangen am 11. August 1923.)

Im Laufe des Sommers habe ich die in meiner ersten Mitteilung¹⁾ beschriebenen Versuche mit besseren Mitteln wiederholt. Obwohl meine neue Röntgenlampe ein viel stärkeres kontinuierliches Spektrum gab, als die, mit der ich die ersten Versuche anstellte, habe ich doch bei Zinkblende und Bleiglanz keine Spur der früher anscheinend vorhandenen „selektiven Reflexion“ gefunden; die Reflexion an einem Wismutkristall gab freilich wieder die schon früher beobachteten, damals durch selektive Reflexion gedeuteten Linien, aber sie lassen sich, wie ich inzwischen gemerkt habe, ungezwungen anders erklären.

Die bei meinen ersten Versuchen benutzte Röntgenlampe hatte eine Kupferantikathode und eine Glühkathode aus Wolframdraht, die von einem Eisenzylinder umgeben war. Infolge der unvermeidlichen Sublimation des Glühkathodenmaterials zeigte das Röntgenspektrum außer den Kupferlinien K_α und K_β das L -Spektrum des Wolframs und die K -Linien des Eisens.

Das Wismut kristallisiert im rhomboedrischen System und hat eine gute Spaltbarkeit nach der Basis. Ich nahm für meine Versuche die Basis-Spaltfläche eines schönen Kristalls, der Abstand der zu ihr parallelen Gitterebenen ist $3,92 \text{ \AA}^2$). Die Spektrogramme zeigten die Linien in erster, zweiter und dritter Ordnung, besonders stark trat die zweite Ordnung hervor, die ich deswegen für meine Beobachtungen benutzte. Außerdem erschien von den besonders starken Linien neben der zweiten Ordnung, nach der Seite der längeren Wellen zu, noch ein Nebenreflex, der, wenn man ihn ebenfalls als von zweiter Ordnung ansah, einem Gitterabstand $3,69 \text{ \AA}$ entsprach. Der Nebenreflex war schwächer und ein wenig unscharf, auffallenderweise ergab er sich immer, auch wenn man die Basis in ihrer eigenen Ebene beliebig drehte. Er erklärt sich leicht durch die Annahme, daß der Wismutkristall von Zwillingslamellen durchwachsen sei, die so gegen den Hauptkristall orientiert seien, daß in ihnen eine Fläche des negativen Rhomboeders ($02\bar{2}1$) beinahe der Basis (0001) des

¹⁾ G. Mie, ZS. f. Phys. **15**, 56, 1923.

²⁾ A. Ogg, Phil. Mag. (6) **42**, 163 ff., 1921. Ich kenne nur das Referat in Phys. Ber. **2**, 1272, 1921.

Hauptkristalls parallel ist. Da das Grundrhomboeder des Wismuts nur wenig von der Würfelform abweicht (Kantenwinkel: $87^{\circ} 34'$), so bilden die Basis (0001) und das negative Rhomboeder ($02\bar{2}1$) zusammen eine Figur, die nur wenig von der eines regulären Oktaeders verschieden ist. Es ist daher leicht einzusehen, daß es ein Zwillingsgesetz von der eben verlangten Eigenschaft gibt. In der Tat sieht man stets auf den zur Basis parallelen Spaltebenen eine Dreieckszeichnung, deren Striche wohl als Zwillingsslamellen der angenommenen Art angesehen werden müssen. Da der Abstand der zum Rhomboeder ($02\bar{2}1$) parallelen Gitterebenen $3,69 \text{ \AA}$ beträgt¹⁾, so ist der Nebenreflex hinlänglich erklärt. Bei genügend langer Exposition bekommt man auch von den Linien Wolfram L_{δ} ($1,095 \text{ \AA}$) in zweiter Ordnung und Kupfer K_{α} ($1,537 \text{ \AA}$) in erster Ordnung einen Nebenreflex, der bei kürzerer Exposition bei diesen Linien zu schwach ist, um sichtbar zu werden. Rechnet man für diese Nebenreflexe fälschlich mit dem Gitterabstand $3,92 \text{ \AA}$, so ergeben sich für sie ungefähr die Wellenlängen $1,16 \text{ \AA}$ und $1,63 = 2 \times 0,82 \text{ \AA}$. Wegen ihrer Unschärfe konnte man daher diese beiden Nebenreflexe für die Wismutlinien L_{α} $1,14 \text{ \AA}$ und L_{δ} $0,837 \text{ \AA}$ halten. Die Gegend, wo die Doppellinie $L_{\beta} - L_{\gamma}$ des Wismuts in zweiter Ordnung zu vermuten war, wurde durch die ziemlich kräftige Eisenlinie K_{α} in erster Ordnung verdeckt. Ich glaubte aber auch an dieser Stelle ein weiter unten noch zu erwähnendes Anzeichen für das Vorhandensein eines breiten Streifens selektiver Reflexion zu haben.

Ganz anders erklärt sich die scheinbare selektive Reflexion an Bleiglanz und an Zinkblende. Wie schon erwähnt, habe ich hier die Erscheinung bei sorgsamem Arbeiten nicht wieder finden können. Offenbar ist die bei meinen ersten Versuchen benutzte Röntgenstrahlung nicht ganz sauber gewesen. Die Strahlen passierten damals ein System von Bleiblen den, die zufälligerweise auf Zinkplatten aufgeschraubt waren, und da sie die Blei- und die Zinkflächen streifend berührten, so wurde ihnen etwas Blei- und Zinkstrahlung beigemischt. Man mußte also im Spektrum auch Blei- und Zinklinien bekommen, und zwar, da nur der erste Spalt fokussiert war, verwaschene Linien. Sicherlich war die beigemischte Strahlung nur äußerst schwach, denn sie war auf der großen Zahl von Spektralaufnahmen, die mit Kalkspat-, Baryt-, Wismutspaltstücken gemacht wurden, nicht zu sehen. Bei Benutzung von Zinkblende und von Bleiglanz kam sie aber zum Vorschein. Offenbar ist die Reflexion an den von mir benutzten

¹⁾ A. Ogg, l. c.

Bleiglanz- und Zinkblendestücken besonders kräftig gewesen. Auf den Photographien, die mit Zinkblende gewonnen waren, erblickte man fast immer an der Stelle von $\text{Zn } K_\alpha$ einen etwas verwaschenen Streifen, man bekam aber keine Bleilinen. Dagegen gaben die mit Bleiblende gewonnenen Photographien diese sehr deutlich. Daß sie bei der Zinkblende fehlten, dürfte sich einfach daraus erklären, daß alle Wellen, die kürzer sind als die K -Absorptionskante des Zinks ($1,281 \text{ \AA}$), infolge der Absorption stark geschwächt reflektiert werden, und daß die vier Hauptlinien der L -Serie des Bleies in dem Bereich der starken Absorption liegen. In den mit Bleiglanz gewonnenen Spektren fielen mir die drei Streifen, die den Bleilinen L_α , $L_\beta - L_\gamma$ und L_δ entsprechen, zuerst besonders auf. Bei einer erneuten genauen Durchmusterung habe ich aber dicht neben der ziemlich schwachen, jedoch gut bemerkbaren Wolframlinie L_η $1,418 \text{ \AA}$ eine blasse Linie von etwas größerer Wellenlänge, etwa $1,43 \text{ \AA}$, einwandfrei feststellen können, also offenbar $\text{Zn } K_\alpha$. Dadurch, daß ich diese Linie anfänglich übersehen hatte, konnte ich zu der irrtümlichen Ansicht kommen, daß die von mir beobachteten Streifen auf selektiver Reflexion beruhten.

Ich wurde in meinem Irrtum noch bestärkt durch gewisse Einzelheiten in den Spektren, die durch die von den reflektierenden Kristallen auf die Strahlung ausgeübte Absorption hervorgerufen werden, die ich aber zuerst falsch deutete. So erklärt sich das von mir erwähnte starke Hervortreten der Wolframlinie $L_{\varphi'}$ in den mit Zinkblende gewonnenen Spektren im Vergleich mit der sonst viel stärkeren Wolframlinie L_β sehr einfach dadurch, daß die K -Absorptionskante des Zinks ($1,281 \text{ \AA}$) gerade zwischen L_β ($1,279 \text{ \AA}$) und $L_{\varphi'}$ ($1,299 \text{ \AA}$) liegt. Auf diese einfache Erklärung bin ich zuerst durch ein Gespräch mit Herrn E. Wagner aufmerksam gemacht worden. Später ausgeführte Versuche, bei denen während der Exposition ein dünnes Zinkblech auf den Film gelegt war, zeigten in der Tat, daß L_β von Zink sehr stark absorbiert wird, dagegen $L_{\varphi'}$ nur wenig. Ähnlich erklären sich die in meiner ersten Mitteilung beschriebenen kurzwelligen Grenzen der angeblichen $L_\beta - L_\gamma$ -Streifen von Wismut und von Blei, welche in Wirklichkeit nur die kräftigen L_1 -Absorptionskanten waren. Diese liegen nämlich für Wismut bei $0,922 \text{ \AA}$ und für Blei bei $0,95 \text{ \AA}$, also für beide um etwa 3 Proz. von der mittleren Wellenlänge der Doppellinie $L_\beta - L_\gamma$, $0,95 \text{ \AA}$ bzw. $0,98 \text{ \AA}$, entfernt.

Zum Schluß möchte ich ausdrücklich hervorheben, daß alle Spektren, die ich mit der verbesserten Apparatur aufgenommen habe, obwohl sie zum Teil, besonders die mit dem Wismutspaltstück gewonnenen, sehr kompliziert aussehen, bei genauer Durchmusterung Linie für Linie

nichts auffälliges erkennen lassen. Nirgends ist etwas zu finden, was auf selektive Reflexion oder gar auf eine nicht durch das Braggsche Gesetz darstellbare Reflexion¹⁾ zurückzuführen wäre. Da es mir also nicht gelungen ist, die echte Resonanz bei Röntgenstrahlen durch selektive Reflexion nachzuweisen, so bin ich im Begriff, die Lösung des Problems mit einer anderen experimentellen Methode zu versuchen.

Halle a. S., Physikalisches Institut, 9. August 1923.

¹⁾ Dem widerspricht ein von amerikanischen Physikern mitgeteilter Befund (Mc Keehan, Journ. Opt. Soc. 1922). Die Angaben in der zitierten Arbeit sind indessen noch so unbestimmt, daß man Näheres abwarten muß.

Über das Phosphoreszenzzentrum.

Von Arthur Schleede in Berlin.

(Eingegangen am 13. August 1923.)

Lumineszenzfähigkeit bezeichnet allgemein die Fähigkeit von chemischen Stoffen, eingestrahlte Energie von geeigneter Wellenlänge nach der Stokesschen Regel mit längerer Wellenlänge wieder ausstrahlen. Ist die Lumineszenzfähigkeit verbunden mit einer Aufspeicherung der eingestrahlten Energie, und wird dieselbe erst allmählich wieder abgegeben, so spricht man nach dem Vorgang von Lenard speziell von Phosphoreszenz.

Die Anzahl der anorganischen und organischen Stoffe, an denen Lumineszenzfähigkeit beobachtet werden kann, ist außerordentlich groß. Das Hauptinteresse liegt dabei naturgemäß hauptsächlich bei denjenigen Stoffen, bei denen die Fähigkeit zur Aufspeicherung von Energie besonders ausgeprägt ist, wie bei den Oxyd-, Sulfid- und Selenid-Phosphoren der zweiten Gruppe des periodischen Systems. Besonders die Sulfidphosphore wurden an einem großen Beobachtungsmaterial von Lenard¹⁾ und seinen Schülern untersucht. Mit Bezug auf die chemische Zusammensetzung wurde dabei festgestellt, daß die farblosen Sulfide der zweiten Gruppe dann Lumineszenzfähigkeit erlangen, wenn gefärbte Sulfide in außerordentlich großer Verdünnung durch einen Schmelz- oder Sinterungsprozeß eingebettet werden. Durch sorgfältigste optische Untersuchungen wurde der Nachweis erbracht, daß die Wellenlänge des emittierten Lichtes und die langwelligste spektrale Erregungsverteilung charakteristisch ist für das eingebettete, gefärbte Sulfid ergebende Schwermetall. Auf Grund dieser Untersuchungen entwickelte Lenard²⁾ Vorstellungen von der Konstitution der Phosphore als großen, sperrigen Molekülen, die ein bzw. mehrere Schwermetallatome enthalten. Diese Vorstellung erwies sich als außerordentlich fruchtbar, da sie zuerst die Aufstellung eines Atommodells gestattete, wie es heute in verfeinerter Form als Rutherford-Bohrsches Atommodell allgemein bekannt ist.

Über die gegenseitige Lage der Atome im Phosphoreszenzzentrum gegeneinander und gegen das eingelagerte Schwermetallatom sagt die

¹⁾ Eine vollständige Literaturzusammenstellung findet sich in „Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie“ von Peter Pringsheim.

²⁾ Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. Heid. Ber. 1917, 5. Abb.

Lenardsche Vorstellung nichts aus. Und doch würde eine Erweiterung der Erkenntnis nach dieser Richtung hin von wesentlichem Nutzen für den weiteren Ausbau der Vorstellungen von der Atomkonstitution werden können. Ich möchte daher auf die Möglichkeit einer Verfeinerung der Vorstellung vom Phosphoreszenzzentrum kurz eingehen.

In einer erst kürzlich veröffentlichten Arbeit¹⁾ konnte zunächst im Gegensatz zu der bisherigen Auffassung röntgenographisch festgestellt werden, daß es sich nicht nur beim Zinksulfid, sondern auch bei den übrigen Sulfidphosphoren der zweiten Gruppe um kristallisierte Produkte handelt. Da die Phosphore alle einen Sinterungs- bzw. Schmelzprozeß durchgemacht haben, könnte man auch annehmen, daß nach dem Schmelzprozeß zwar Kristallisation eintritt, daß daneben aber auch unterkühlte Schmelze entsteht, die als Träger der Lumineszenz angesprochen werden könnte. An geschmolzenem Zinksulfid, besser an geschmolzenem und unterkühltem Zinksilikat konnte jedoch der Nachweis erbracht werden, daß die amorphe, glasartige Substanz nicht lumineszenzfähig ist, daß durch Entglasung jedoch Lumineszenzfähigkeit entsteht. Für Calciumwolframat wurde von E. Tiede und mir²⁾ und für Bornitrid von E. Tiede und H. Tomaschek³⁾ ebenfalls der Nachweis erbracht, daß Lumineszenzfähigkeit nur im kristallisierten Zustand vorhanden ist.

Die Sulfidphosphore könnte man sich danach am einfachsten so aufgebaut denken, daß einige Metallatome des Grundmaterials durch fremde Metallatome ersetzt sind. Ein solches Atom mit der umgebenden Schar von gittermäßig angeordneten Atomen des Grundmaterials wäre dann identisch mit dem Lenardschen Phosphoreszenzzentrum.

Nun ist es jedoch eine sehr auffällige Tatsache, daß wohl alle anorganischen lumineszenzfähigen Stoffe, die durch ein Schmelzverfahren hergestellt wurden, Phosphoreszenz aufweisen, während die durch einen einfachen, sorgfältig geleiteten Glühprozeß unter Vermeidung irgendwelchen Schmelzmittels hergestellten oder durch langsame Kristallisation aus Lösung erhaltenen zwar Lumineszenzfähigkeit, aber keine Phosphoreszenzfähigkeit zeigen. In dem ersten Fall findet die Kristallisation sozusagen momentan statt, sie muß also notgedrungen zu Störungen im Gitteraufbau, zu Gitterdeformationen führen. Im zweiten Fall werden sich die Kristalle dagegen infolge der langsamen

¹⁾ Schleede und Gantzkow, ZS. f. phys. Ch. Vortrag D. Chem. Ges. am 12. März 1923.

²⁾ Tiede und Schleede, ZS. f. Elektrochem. 29, 304, 1923.

³⁾ Tiede und H. Tomaschek, ebenda S. 303, 1923.

oder sonst besonders geleiteten Kristallisation fehlerfrei ausbilden können. Es ist daher naheliegend, zu diskutieren, ob eine durch die plötzliche Kristallisation bewirkte Gitterdeformation maßgeblich für die Dauer der Abklingung ist.

Beobachtungsmaterial zu dieser Fragestellung liegt bisher vor beim Zinksulfid ¹⁾, Zinksilikat ²⁾ und Calciumwolframat ³⁾. Beim Zinksulfid wurde ein Weg gefunden, lumineszenzfähiges, aber nicht phosphoreszentes Zinksulfid in der Wurtzitform in örtlich gebundener Reaktion ⁴⁾ herzustellen durch Reduktion von Zinksulfat. Dieses Produkt wurde röntgenographisch mit einem stark phosphoreszenzfähigen Zinksulfid verglichen, und zeigte letzteres tatsächlich wahrnehmbare Abweichungen von den Gitterkonstanten. Bei Zinksilikat und Calciumwolframat sind die Lumineszenzeffekte nicht so stark, so daß noch keine röntgenographischen Feststellungen bezüglich der Deformation gemacht werden konnten, doch führte die Nutzenanwendung der vorstehend entwickelten Arbeitshypothese von der Kristalldeformation bewußt zur Herabsetzung der Abklingungsdauer der zunächst phosphoreszenzfähigen Produkte, indem diese — natürlich unter Vermeidung irgendwelcher sogenannter Schmelzmittel — längere Zeit auf höhere Temperatur erhitzt wurden. Die Lumineszenzintensität wurde dadurch nicht vermindert, während die Phosphoreszenzdauer auf ein Geringes herabsank.

Vorstehende Auffassungen lassen sich leicht auf die organischen lumineszenzfähigen Stoffe übertragen. Wenn man für das Lumineszenzzentrum annimmt, daß es sich um den Einbau eines gitterfremden Atoms handelt, so besagt das, daß die Valenzelektronenkonfigurationen andere Lagen einnehmen, als wie sie auf Grund des Atombaus eigentlich einnehmen dürften. Dieselbe Vorstellung müßte man sich demnach von irgend einer Bindung im organischen fluoreszenzfähigen Molekül machen. — Um der Lumineszenzfähigkeit eine längere Abklingungsdauer zu geben, kann man die Substanzen nach v. Kowalski ⁵⁾ in Alkohol einfrieren oder nach Tiede ⁶⁾ in geschmolzene Borsäure einbetten. Man erreicht also den Effekt durch

¹⁾ Schleede und Gantzckow, ZS. f. phys. Ch.

²⁾ Schleede und Gruhl, ZS. f. Elektrochem.

³⁾ Nach Beobachtung von Herrn Dr. Jenisch, Hannover.

⁴⁾ Vgl. Kohlschütter, ZS. f. anorg. Ch. **105**, 1, 1919.

⁵⁾ v. Kowalski, C. R. **145**, 1270, 1907; **148**, 280, 1909; **151**, 810, 1910; **152**, 83, 1911; Phys. ZS. **12**, 956, 1911; **15**, 322, 1914.

⁶⁾ Tiede, Chem. Ber. **53**, 2214, 1920; Tiede und Wulff, Chem. Ber. **55**, 588, 1922; Tiede und Ragoss, Chem. Ber. **56**, 655, 1923; Tomaschek, Ann. d. Phys. (4) **67**, 618, 1922.

Einbettung in glasig amorphe, bei der Erstarrung stark kontrahierende Medien, wobei man sich wohl vorstellen könnte, daß das organische Molekül in ähnlicher Weise deformiert wird wie der anorganische Kristall durch die plötzliche Kristallisation.

Wenn sich die zunächst rein arbeitshypothetisch gegebene Vorstellung von der Kristall- bzw. Moleküldeformation als maßgeblich für die Abklingungsdauer als richtig erweisen sollte, so müßte man annehmen, daß infolge der Deformation des Kristalls bzw. Moleküls losgelöste Elektronen nicht ohne weiteres wieder in Stabilitätsbahnen zurückkehren können, sondern erst dann, wenn zufälligerweise eine Wärmeschwingung ein Atom wieder in seine normale Lage zu seinem Nachbaratom bringt.

Versuche zur Erzeugung der Funkenspektren von Lithium.

Von E. v. Angerer in München.

(Eingegangen am 14. August 1923.)

I. Seit dem Frühjahr 1919 habe ich — damals einer Anregung von Herrn Kossel folgend — eine Reihe von Versuchen unternommen, um die Spektren des ionisierten Lithiums zu erzeugen. Obwohl ich die Linien des Li_+ (Li II) nicht mit Sicherheit, die des Li_+^+ (Li III) überhaupt nicht nachweisen konnte, möchte ich wegen des großen theoretischen Interesses, das dieses Problem bietet, im folgenden kurz über meine Versuche berichten.

Die Bedeutung des wasserstoffähnlichen Spektrums von doppelt ionisiertem Lithium für die Atomphysik ist bekannt¹⁾. In dem mit Quarzoptik zugänglichen Wellenlängenbereich sind folgende Linien des Li III am wahrscheinlichsten:

$$\nu_1 = 9R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} \right), \quad \lambda_1 = 2083 \text{ Å.-E.}$$

$$\nu_2 = 9R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{5^2} \right); \quad \lambda_2 = 4501 \quad "$$

$$\nu_3 = 9R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{6^2} \right), \quad \lambda_3 = 2916 \quad "$$

Aber auch das Spektrum von Li II, das Heliumcharakter haben muß, ist nicht ohne Interesse: Vor allem wäre es möglich, daß sich hier die intensive Heliumlinie 10830 Å.-E., nach kurzen Wellenlängen verschoben, wiederfinden ließe.

II. Folgende Arbeiten, deren Versuchsanordnungen zur Erzeugung der Funkenspektren geeignet schienen, lagen teils bei Beginn meiner Versuche schon vor, teils wurden sie im Laufe derselben publiziert:

Goldstein²⁾ zeigte, daß man die Funkenspektren der Alkalien besonders gut erhalten kann, wenn man kondensierte Entladungen durch eine Geissleröhre schickt, in deren Kapillare sich etwas Alkalifluorid befindet oder die mit dem Dampf des Metalles gefüllt ist. Dieses Verfahren gelingt allerdings bei Na schwieriger als bei Cs, Rb, K und versagt bei Li. Scharbach³⁾ prüfte später die Goldsteinschen Resultate nach. Auch er erhielt keine neuen Linien bei Li.

¹⁾ A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, S. 75, 258, 357.

²⁾ E. Goldstein, *Verhandl. d. D. Phys. Ges.* 8, 321, 1907; *Phys. ZS.* 8, 674, 1907 und 11, 560, 1910.

³⁾ Scharbach, *ZS. f. wiss. Photogr.* 12, 145, 1913.

Gehlhoff¹⁾ beobachtete bei Cs, Rb und K, nicht bei Na, das Funkenspektrum im negativen Glimmlicht.

Lüssem²⁾ brachte LiCl durch Aufprall von Kanalstrahlen zum Leuchten. Von dem Auftreten unbekannter Linien erwähnte er nichts.

Seeliger und Thaer³⁾ untersuchten die Glimmentladung in mit Metaldampf gefüllten Röhren. Bei K und Na trat an der Kathode das Funkenspektrum auf; bei Li war dort zwar die Farbe des Leuchtens etwas satter (rot), es konnten aber keine Funkenlinien beobachtet werden.

Miss Carter und S. King⁴⁾ bekamen wohlentwickelte Spektren (Funken- und Bogenlinien) von Schwermetallen (Fe, Ti), wenn sie diese durch Elektronenbombardement verdampften.

Dunoyer⁵⁾ fand, daß ein hochevakuiertes, mit etwas Rb oder Cs beschicktes Rohr im Hochfrequenzfeld bei schwachem Erwärmen ein glänzendes Funkenspektrum des Metalles gibt.

Nach Beendigung meiner Versuche erschienen folgende Arbeiten:

Foote und Mohler⁶⁾ beobachteten das K-Funkenspektrum bei Anregung mit Glühelektronen von 25 Volt Geschwindigkeit.

Sawyer⁷⁾ sandte die in einer mächtigen Batterie (0,3 μ F, 50000 Volt) aufgespeicherte Elektrizitätsmenge durch eine Asbestfaser, die mit der Lösung eines Salzes der alkalischen Erden befeuchtet war und erhielt so die Funkenspektren dieser Metalle.

Paschen⁸⁾ veröffentlichte seine Entdeckung des Spektrums von Al III, das er in der Hohlkathode eines mit He von etwa 2 mm Druck gefüllten Rohres beobachtete. Er weist besonders darauf hin, daß bei zu großer Dichte des Metaldampfes die Bedingungen für das Auftreten höherer Ionisationsstufen sich verschlechtern.

Reinheimer⁹⁾ maß mit großer Genauigkeit das nach der Gehlhoffschen Methode¹⁾ in Röhren mit He-Füllung erzeugte Spektrum von Rb II.

Fowler¹⁰⁾ entdeckte die Spektren von Si II, III und IV im Vakuumfunken.

¹⁾ G. Gehlhoff, *Verhandl. d. D. Phys. Ges.* **12**, 963 und 970, 1910.

²⁾ H. Lüssem, *Ann. d. Physik* **49**, 865, 1916.

³⁾ R. Seeliger und D. Thaer, *Ann. d. Physik* **65**, 423, 1921.

⁴⁾ E. Carter und A. S. King, *Phys. Rev.* **13**, 152, 1919; *Astrophys. Journ.* **49**, 391, 1919.

⁵⁾ L. Dunoyer, *C. R.* **173**, 472, 1921; *Journ. de phys.* **3**, 261, 1922.

⁶⁾ Foote und Mohler, *Origin of Spectra*. New York 1922.

⁷⁾ Sawyer, *Astrophys. Journ.* **57**, 98, 1923.

⁸⁾ F. Paschen, *Ann. d. Physik* **71**, 142, 1923.

⁹⁾ H. Reinheimer, *Ann. d. Physik* **71**, 162, 1923.

¹⁰⁾ Fowler, *Proc. Roy. Soc. London* 1923.

Richardson¹⁾ schreibt in der Nature, Li zeige unterhalb 2299 Å.-E. in dem mit dem Vakuumspektrographen zugänglichen Gebiete keine Linie.

III. 1. Material. Das metallische Lithium ist als schwer zu handhabende Substanz bekannt: Es hat einerseits eine ziemlich hohe Verdampfungstemperatur von 400 bis 500°, bei der es Geräte- und Quarzglas reduziert (ein Vakuumrohr aus Quarz springt, wenn man Li in demselben auf diese Temperatur erhitzt), andererseits legiert es sich mit vielen Metallen, z. B. Platin, so daß es nicht in einem Platintiegel geschmolzen werden kann und bildet mit Kohle unter Feuererscheinung Carbide. Als Material für Funkenstrecken dagegen ist es wegen seiner Weichheit schlecht geeignet.

Anfangs wurde mit Draht aus chemisch reinem Li von Kahlbaum gearbeitet (Draht von 1,4 mm Durchmesser, in evakuiertem Glasrohr geliefert). Bei der Lösung desselben in Wasser roch der entwickelte Wasserstoff stark nach technischem Acetylen; die Spektrogramme zeigten intensive C-, Mg-, Si-Linien. Daher wurde das Li später im Vakuum destilliert: Ein fingerdickes, ausgebohrtes, im hohen Vakuum einige Tage ausgeglühtes Stück Rundeisen diente als Tiegel. Sein oberer Rand war unter 45° abgeschnitten und berührte einen zweiten, ähnlichen und ähnlich vorbehandelten Tiegel, in dem sich das Metall kondensierte und aus dem es später durch einen Stempel als dicker Draht ausgepreßt wurde. Destillationstemperatur etwa 420°. Der Rezipient beschlug sich im Beginn der Destillation mit einem prachtvoll indigoblauen Spiegel, der bald (durch chemische Reaktion) graubraun wurde.

2. Optik. Ein vorzüglicher kleiner Quarzspektrograph von Steinheil-München, der nach der Vorschrift von P. P. Koch²⁾ justiert worden war. Die Platten ($6\frac{1}{2} \times 18$ cm) wurden etwas durchgebogen (Pfeilhöhe 0,7 mm), dadurch ließen sich bis zum Rand scharfe Spektren erzielen³⁾. Dispersion: bei 3000 Å.-E. 15, bei 2000 Å.-E. 4,4 Å.-E./mm.

3. Platten. In der Gegend von 2000 Å.-E. sind die käuflichen photographischen Platten schon recht unempfindlich. Schumannplatten sollen ihnen von 2300 Å.-E. an überlegen sein. Mit bestem Erfolg habe ich bei dem Schumannschen Rezept⁴⁾ die konzentrierte Emulsion statt mit 800 nur mit 400 ccm Wasser verdünnt: Diese Platten waren viel leichter zu behandeln als die eigentlichen Schumannplatten

¹⁾ O. W. Richardson, Nature **111**, Jan. 1923.

²⁾ P. P. Koch, ZS. f. Instrkde. **29**, 361, 1909.

³⁾ E. v. Angerer, Phys. ZS. **22**, 521, 1921.

⁴⁾ V. Schumann, Ann. d. Phys. **5**, 349, 1901.

und bei 2000 A.-E. ungefähr 200 mal empfindlicher als „Agfa extra rapid“. Die Gelatine hatten mir die Deutschen Gelatinewerke Schweinfurt in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

4. Kapazität. Acht große Leidener Flaschen von je 10000 cm = etwa $0,01 \mu F$, von Boas-Berlin.

IV. Versuchsanordnungen. 1. Die ersten Versuche wurden mit Vakuumfunken ausgeführt, die mir, wie ich gelegentlich früherer Arbeiten¹⁾ erkannt hatte, wegen ihrer hohen Energiekonzentration am wahrscheinlichsten Erfolg zu versprechen schienen [und die sich ja mittlerweile in den Arbeiten von Millikan und von Fowler aufs beste bewährt haben²⁾]. Nachdem ein Vorversuch mit Na ein gutes Funkenspektrum dieses Metalles ergeben hatte, wurde zunächst mit dem Kahlbaumschen Lithium gearbeitet. Die mit der Influenzmaschine aufgeladene Kapazität betrug hier 20000 cm, Parallelfunkensstrecke 3 bis 5 cm, Vakuumfunken 1 bis 2 mm. Die Funken waren von einer roten Aureole von 5 bis 8 cm Radius umgeben. Die Spektren zeigten außer starken Linien der erwähnten Verunreinigungen und Hg 2536 verschiedene Linien, deren Herkunft sich zunächst nicht feststellen ließ (vgl. S. 119). Später, nachdem sich andere Anordnungen als nicht besser erwiesen hatten, wurden die Versuche mit dem destillierten Li fortgesetzt, aus äußeren Gründen konnte nun aber nur eine Kapazität von 5000 cm bei 2 bis 4 cm Parallelfunkensstrecke benutzt werden. Die fremden Linien waren jetzt bis auf das Mg-Triplett 2803/2798/2796 verschwunden. Da sich gezeigt hatte, daß das Li am $+$ -Pol stark verdampfte und teilweise auf den $-$ -Pol geschleudert wurde, verwendete ich in der Folge als Anode eine Platinkuppe. [Der Vergleichsversuch mit zwei Pt-Elektroden ergab übrigens, daß sich hier der Funkenübergang besonders schwer erzwingen läßt: Bei hohem Vakuum (sorgfältig vorbehandelte Kokoskohle in flüssiger Luft) betrug das Funkenpotential etwa 100000 Volt/mm. Wiederholt wurden die dickwandigen Glasrohre der Elektroden, besonders der Anode, an weit entfernten Stellen durchschlagen. Die Funken zeigten auch hier manchmal eine ausgedehnte (weiße) Aureole, manchmal lange Strahlen von verspritzten Tröpfchen.] Ergebnis: Es traten einige neue Linien auf, die zu identifizieren mir nicht gelang, die aber auch bei der Anordnung (IV, 3) ohne Li erschienen.

2. Einige Versuche wurden auf Anregung und mit freundlicher Unterstützung von Herrn Joos mit Funken zwischen Lithiumelek-

¹⁾ E. v. Angerer, Ann. d. Phys. **41**, 1, 1913.

²⁾ Über die Spektren der Vakuumfunken vgl. E. Carter, Phys. Rev. **17**, 436, 1921.

troden unter Petroleum gemacht. Unter diesen Bedingungen ist die Energiekonzentration gleichfalls sehr hoch. Es zeigte sich ein kräftiges kontinuierliches Spektrum, einige Kohlebanden in Emission, außerdem, besonders bei okularer Beobachtung, Li 6708 und 6104 hell, in der Mitte selbst-umgekehrt; keine neuen Linien.

3. Weiter habe ich die Goldsteinsche Anordnung benutzt. Die Entladungsröhre für Längsdurchsicht trug eine aufge kittete Quarzlinse und besaß große Aluminiumblechelektroden. Füllgas: Wasserstoff, der durch ein Palladiumrohr eingeführt wurde, Kühlung durch Kohlensäureschnee; Kapazität: 60 000 cm, Parallelfunken etwa 7 mm. Bei diesen mächtigen Stromdichten leuchtete die Kapillare (zunächst ohne Li-Salz) blendend bläulichweiß, und ihre Wand war nach wenigen Schlägen korrodiert. Das Spektrum war sehr linienreich. Die Entladung holt sich eben die Materie, die sie braucht, aus der Rohrwand, so daß die angestrebte große Energiekonzentration auf diesem Wege nicht gelingt. Das hierauf eingeführte Li-Fluorid wurde durch die Entladungen heftig in der Kapillare hin und her geschleudert. In der Nähe des Salzes trat ein braunrotes Leuchten auf. Die Spektren änderten sich jedoch nicht merklich.

4. Hierauf versuchte ich das Funkenspektrum durch Elektronenbombardement zu erhalten: Die Antikathode einer mit einem „Idealapparat“ von Reiniger, Gebbert & Schall betriebenen Röntgenröhre bestand aus einem kleinen Eisentiegel, in den, nachdem er längere Zeit durch Kathodenstrahlen ausgeglüht worden war, etwas von dem destillierten Lithium gebracht wurde. Schon bei verhältnismäßig kleiner Energie (etwa 2 mA, 1 cm Parallelfunken) erschien über dem Tiegel eine rot leuchtende Fackel, und auf der Röhrenwand bildete sich ein brauner Niederschlag. Die (unterexponierte) Aufnahme zeigte lediglich Li-Bogenlinien, besonders 3233. Für einen zweiten Versuch verwendete ich das schwer verdampfende LiFl. Jetzt entstand erst bei Rotglut eine schwache rötliche Wolke auf dem Tiegel. Außer den Bogenlinien des Li erschienen nun auch Hg-Linien. Nach diesen beiden Aufnahmen wurden die Versuche mit dieser Anordnung abgebrochen.

5. Mehrfach habe ich versucht, Li im Entladungsrohr durch Erhitzen von außen zu verdampfen, weil man so den Li-Dampfdruck unabhängig von den elektrischen Bedingungen regulieren kann. Gut bewährt hat sich folgende Anordnung: Das Rohr aus schwer schmelzbarem Glas besaß eine kurze, weite Kapillare, in deren Mitte ein kleiner Sack für ein erbsengroßes Eisentiegelchen mit Li angeblasen war. Als Elektroden dienten 5 mm dicke, im Vakuum ausgeglühte

Kupferdrähte, die 15 cm weit in das Rohr ragten. Aufgelötete Becher, die auf den Kittstellen aufsaßen, wurden beim Betrieb mit Eis gefüllt. Diese Röhren wurden mit einem Resonanzinduktor betrieben. Die umgesetzte Energie ist hierbei recht erheblich: Bei 1 kW primär und 15 mm Funkenlänge schmolz z. B. der Kitt trotz der Kühlung bei einer Dauerausposition von etwa 5 Minuten. Herr Zenneck, dem ich die besondere, hier benutzte Schaltung verdanke, hat für ähnliche Verhältnisse¹⁾ die Anfangsamplitude des Stromes zu etwa 2500 Amp. berechnet. Die von Herrn Paschen erwähnten blitzenden Pünktchen an den Elektroden traten auch bei mir auf.

Die Röhre wurde unter Vorschaltung von flüssiger Luft evakuiert, mit Wasserstoff gespült, der leere Tiegel durch einen Bunsenbrenner auf dunkle Rotglut erhitzt und eine Probeaufnahme gemacht. Hierauf kittete man die Quarzverschlußplatte ab, beschickte den Tiegel mit Li und machte, wenn das Li zu verdampfen begann, die Gegenaufnahme.

6. Bei einigen dieser Versuche traten nun viele der im Vakuumfunken (IV, 1) beobachteten fremden Linien wieder auf, außerdem, über 3200 Å.-E. einige Chlorlinien. Da der ultraviolette Teil des Chlorspektrums bis vor kurzem unbekannt war²⁾, Chlor aber als unerwartet auftretende Verunreinigung in der Spektroskopie berüchtigt ist, so habe ich zunächst dieses Spektrum unter meinen Versuchsbedingungen erforscht. Hierüber soll später in der ZS. f. wiss. Photographie berichtet werden. (Dort auch das Schema der hier benutzten Kondensatorkreisschaltung.) — Der Vergleich mit den Cl-Aufnahmen ergab, daß tatsächlich die oben (IV, 5) beobachteten Linien bis auf zwei von Cl stammen und auch von den im Vakuumfunken auftretenden ein Teil dem Cl zukommt [die übrigen s. unten (8)].

7. Endlich wurden noch einige Versuche gemacht, bei denen ein Rohr nach (IV, 5) statt mit H₂ mit He (von etwa 2 mm Druck) gefüllt wurde. Dadurch hatte ich zufällig ganz ähnliche Bedingungen wie Paschen [l. c.³⁾]. Auch ich habe Wert darauf gelegt, daß die Dichte des Metaldampfes gering war. Die Aufnahme zeigt sehr kräftig die He-Linien 3187, 2949; deutlich He 2829 sowie C 2479 und 2297. Hg 2536 fehlt. — Von Li III 2083 und von den fremden Linien keine Andeutung. Auch die Linien des He II, die vom 5. Glied (3203) an in dem Bereich der Platte lagen, fehlen.

¹⁾ J. Zenneck, Phys. ZS. **22**, 102, 1921.

²⁾ W. Jewons, Proc. Roy. Soc. London (A) **103**, 193, 1923 und F. Paschen, Ann. d. Phys. **71**, 559, 1923.

³⁾ F. Paschen, Ann. d. Phys. **71**, 142, 1923.

Da das hier benutzte Rohr aus Jenaer Glas 59 III durch die Heizung unbrauchbar wurde, brach ich diese Versuche ab.

8. Die folgenden Linien der Vakuumspektren finden sich weder in der „Tabelle der Hauptlinien“ in Kayzers Handbuch, noch in den Tabellen der Luftlinien von Scharbach¹⁾, noch auch auf meinen Chlor- und Na-Aufnahmen. Sie gehören also möglicherweise dem Li II an:

I. Å.-E.	Intensität	I. Å.-E.	Intensität
3143,7	2	2899,66	9
(3047,1)	(6)	2869,90	2
3028,5	1	2866,45	1
3024,6	1	2704,60	1
2988,5	4	2635,20	2
2959,5	1		

3047 wurde schon von Wagner²⁾ beobachtet; ihr Ursprung ist unbekannt. 3143,7 findet sich auch auf den Platten von (IV, 5). Dort noch eine Linie 3360,0, Intensität 6, die im Vakuumfunken fehlt. Die kräftige Linie 2899,66 habe ich auf drei Platten und an verschiedenen Stellen gegen Fe 2899,418 gemessen. Ihre Wellenlänge dürfte höchstens um 0,02 Å.-E. falsch sein.

Herrn Professor Zenneck möchte ich auch an dieser Stelle für sein ständiges Interesse an diesen Untersuchungen herzlichen Dank aussprechen.

München, Physik. Inst. der Techn. Hochschule. 12. Aug. 1923.

¹⁾ Scharbach, ZS. f. wiss. Photogr. **12**, 145, 1913.

²⁾ F. L. Wagner, ZS. f. wiss. Photogr. **10**, 69, 1911.

Lorentzkontraktion und Paschskyprinzip.

Von N. v. Raschevsky in Prag.

(Eingegangen am 14. August 1923.)

§ 1. Es besteht ein gewisser Gegensatz zwischen der Lorentzschen Kontraktionshypothese und dem Paschskyprinzip¹⁾. Stellen wir uns auf den Lorentzschen Standpunkt des ruhenden Äthers. Dann ist für einen ruhenden Beobachter das Hodograph der Lichtgeschwindigkeiten eine Sphäre mit dem Leuchtpunkt im Zentrum. Seine Gleichung ist

$$x^2 + y^2 + z^2 = c^2.$$

In einem sich durch den Äther geradlinig-gleichförmig bewegendem System ist das betrachtete Hodograph dieselbe Sphäre aber mit dem Leuchtpunkt nicht mehr im Zentrum. Seine Gleichung ist

$$x'^2 + y'^2 + z'^2 + 2vx' = c^2 - v^2. \quad (1)$$

Dabei ist wie üblich die x -Achse in die Richtung der Geschwindigkeit v gelegt.

Verkürzen sich im bewegten System alle Längen in der x -Richtung im Verhältnis $1 : \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$, so werden alle mit den veränderten Maßstäben gemessenen Geschwindigkeiten in der x -Richtung in demselben Verhältnis größer. Im deformierten System ist das Hodograph der Geschwindigkeiten keine Sphäre mehr. Man erhält jetzt die Gleichung des Hodographen, indem man (1) der Transformation

$$x' = x'' \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}; \quad y' = y''; \quad z' = z''$$

unterwirft. Es wird

$$x''^2 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) + y''^2 + z''^2 + 2v \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} x'' = c^2 - v^2.$$

Dies ist aber die auf den Brennpunkt bezogene Gleichung eines gestreckten Rotationsellipsoids, dessen Polargleichung lautet

$$\sigma_\varphi = \frac{\sqrt{c^2 - v^2}}{1 + \frac{v}{c} \cos \varphi}. \quad (2)$$

¹⁾ N. v. Raschevsky, ZS. f. Phys. **10**, 209, 1922; auch Phys. Rev. **18**, 369, 1921.

σ_{φ} ist die auf mitbewegte Achsen bezogene Lichtgeschwindigkeit in der Richtung, welche mit v den Winkel φ einschließt.

Nach dem Paschskyprinzip ist

$$\sigma_{\varphi} = \frac{\sigma}{1 \pm \kappa \cos \varphi} \quad (\kappa < 1). \quad (3)$$

σ und κ sind dabei beliebige Funktionen der absoluten Geschwindigkeit v . Es ist also (2) als Spezialfall in (3) enthalten.

Wegen der prinzipiellen Unmöglichkeit die „wahre“ Lichtgeschwindigkeit zu bestimmen¹⁾, bleibt es gewissermaßen Sache des Geschmacks, die Lorentzkontraktion oder das Paschskyprinzip anzunehmen. Empirisch ist zwischen den beiden Standpunkten nicht zu unterscheiden. Zweck der vorliegenden Arbeit ist dies an einem konkreten Beispiel zu zeigen. Wir stellen uns nämlich die Aufgabe, die Maxwell-Lorentzschen Gleichungen derart zu modifizieren, daß sie dem Paschskyprinzip genügen. Wir werden dann finden, daß für ein starres sphärisches Elektron, ohne Hinzufügung der Kontraktionshypothese, sich die Lorentzschen Ausdrücke für die elektromagnetische Masse ergeben.

Wir fassen hier, obwohl dies für das endgültige Resultat nicht unbedingt notwendig ist, folgenden Spezialfall ins Auge:

$$\sigma_{\varphi} = \frac{c \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right)}{1 + \frac{v}{c} \cos \varphi}. \quad (4)$$

Dies entspricht dem Fall, daß der Leuchtpunkt im Vorderbrennpunkt des Hodographen liegt, dessen lineare Exzentrizität ε gleich v ist. Auf ruhende Achsen bezogen, ist also das Hodograph ein Ellipsoid mit dem Leuchtpunkt im Zentrum, so daß die Lichtgeschwindigkeiten in den beiden Richtungen $(+v, -v)$ denselben Wert haben. Dies ist im Einklang mit den Berechnungen de Sitters²⁾. Die Halbachsen des Hodographen sind $c = \text{Const.}$ und $c \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$.

§ 2. Wir gehen nun zur Ableitung der gesuchten modifizierten Feldgleichungen über, und fassen zuerst den Fall ins Auge, daß die Translationsgeschwindigkeit des Felderregers nach Größe und Richtung stets konstant bleibt. Der Kürze halber bezeichnen wir das ruhende System als „Absolutsystem“, das mit dem Erreger mitbewegte als „Grundsystem“.

¹⁾ N. v. Raschevsky, ZS. f. Phys. **14**, 109—118, 1923.

²⁾ Phys. ZS. **14**, 1267, 1913.

Nun fassen wir irgend einen Vorgang ins Auge, welcher durch die Maxwell-Lorentz'schen Gleichungen beschrieben wird. In diesem Vorgange wird stets die Störungsgeschwindigkeit nach allen Richtungen gleich sein. Ihr Hodograph ist also eine Sphäre mit der Quelle im Zentrum. Betrachten wir aber denselben Vorgang von einem anderen Absolutsystem aus, in welchem die Längeneinheit in einer bestimmten Richtung im Verhältnis $1:a$ ($a > 1$) verkürzt ist. Es werden dann alle Geschwindigkeiten in dieser Richtung in demselben Verhältnis größer erscheinen, und das Hodograph der Störungsgeschwindigkeiten wird ein gestrecktes Rotationsellipsoid sein mit der Quelle im Mittelpunkt und dem Halbachsenverhältnis a .

Die kleine Halbachse ist dabei der ursprünglichen Lichtgeschwindigkeit gleich.

Setzen wir

$$a = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad (5)$$

verkürzen die Längeneinheit in der Richtung von v , und setzen auch in den ursprünglichen Maxwell-Lorentz'schen Gleichungen anstatt c $\frac{c}{a}$ ein, so erhalten wir ein Hodographellipsoid von der gewünschten Gestalt (4).

Wir suchen jetzt die Transformation, welche eine Verkürzung der Längeneinheit, oder, was dasselbe, die Dehnung aller Längen in der Richtung v darstellt. Zu diesem Ende legen wir die x -Achse eines Koordinatensystems (x_0, y_0, z_0) in die Richtung von v und unterwerfen es der nötigen Dehnung. Wir erhalten

$$x'_0 = ax_0; \quad y'_0 = y_0; \quad z'_0 = z_0. \quad (6)$$

Jetzt drehen wir die beiden Systeme (x'_0, y'_0, z'_0) und (x_0, y_0, z_0) in derselben Weise; wir erhalten

$$\left. \begin{aligned} x' &= \alpha_1 x'_0 + \beta_1 y'_0 + \gamma_1 z'_0, \\ y' &= \alpha_2 x'_0 + \beta_2 y'_0 + \gamma_2 z'_0, \\ z' &= \alpha_3 x'_0 + \beta_3 y'_0 + \gamma_3 z'_0. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

und

$$\left. \begin{aligned} x &= \alpha_1 x_0 + \beta_1 y_0 + \gamma_1 z_0, & x_0 &= \alpha_1 x + \alpha_2 y + \alpha_3 z, \\ y &= \alpha_2 x_0 + \beta_2 y_0 + \gamma_2 z_0, & y_0 &= \beta_1 x + \beta_2 y + \dots, \\ z &= \alpha_3 x_0 + \beta_3 y_0 + \gamma_3 z_0, & z_0 &= \dots \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Die α , β , γ sind dabei die entsprechenden Richtungskosinus.

Wir erhalten die gesuchte Transformation, indem wir den Zusammenhang zwischen (x', y', z') und (x, y, z) finden.

Aus (6), (7) und (8) erhalten wir

$$\left. \begin{aligned} x' &= \{1 - \alpha_1^2(1 - a)\}x - \alpha_1\alpha_2(1 - a)y - \alpha_1\alpha_3(1 - a)z, \\ y' &= -\alpha_1\alpha_2(1 - a)x + \{1 - \alpha_2^2(1 - a)\}y - \alpha_2\alpha_3(1 - a)z, \\ z' &= -\alpha_1\alpha_3(1 - a)x - \alpha_2\alpha_3(1 - a)y + \{1 - \alpha_3^2(1 - a)\}z, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

oder, indem wir $\{1 - \alpha_1^2(1 - a)\} = g_{xx}$ usw. schreiben,

$$\left. \begin{aligned} x' &= g_{xx}x + g_{xy}y + g_{xz}z, \\ y' &= g_{yx}x + g_{yy}y + g_{yz}z, \\ z' &= g_{zx}x + g_{zy}y + g_{zz}z. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Die g_{ik} spielen die Rollen der Komponenten eines symmetrischen Tensors.

Man überzeugt sich leicht, daß (9) die Gleichung einer Sphäre in diejenige eines Rotationsellipsoids, dessen Rotationsachse die Richtungskosinus $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ hat, überführt. $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ sind also die Richtungskosinus von v . Wenden wir nun (10) auf Maxwell-Lorentzsche Gleichungen an, so erhalten wir aus den Komponenten von $\text{curl } \mathfrak{H}$ folgende Ausdrücke:

$$g_{xy} \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial x} + g_{yy} \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y} + g_{yz} \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial z} - g_{xz} \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} - g_{yz} \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial y} - g_{zz} \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z}, \quad (11a)$$

$$g_{xz} \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial x} + g_{yz} \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} + g_{zz} \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial z} - g_{xx} \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial x} - g_{xy} \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y} - g_{xz} \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial z}, \quad (11b)$$

$$g_{xx} \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} + g_{xy} \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial y} + g_{xz} \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z} - g_{yx} \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial x} - g_{yy} \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} - g_{yz} \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial z}. \quad (11c)$$

Dabei sind die Akzente bei x, y, z fortgelassen. Analoge Ausdrücke erhält man aus $\text{curl } \mathfrak{E}$.

Wir bezeichnen im folgenden den Vektor, dessen Komponenten durch (11a, b, c) gegeben sind, mit $R(q\mathfrak{H})$. Der Ausdruck $\text{div } \mathfrak{H}$ transformiert sich in

$$\left. \begin{aligned} g_{xx} \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial x} + g_{xy} \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} + g_{xz} \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial z} + g_{yx} \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} + g_{yy} \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial y} + g_{yz} \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z} \\ + g_{zx} \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial x} + g_{zy} \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y} + g_{zz} \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial z} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Wir bezeichnen diesen Ausdruck mit $D(q\mathfrak{H})$. Beachten wir nun noch, daß in ursprünglichen Maxwell-Lorentzischen Gleichungen

anstatt c , $\frac{c}{a}$ einzusetzen ist, so finden wir folgende endgültige Gestalt unserer gesuchten Gleichungen:

$$R(q\mathfrak{S}) = \frac{a}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} + \frac{\mathfrak{Q}v}{c}, \quad (\text{I})$$

$$R(q\mathfrak{E}) = -\frac{a}{c} \frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial t}, \quad (\text{II})$$

$$D(q\mathfrak{E}) = \mathfrak{Q}, \quad (\text{III})$$

$$D(q\mathfrak{S}) = 0. \quad (\text{IV})$$

Nun müssen unsere Gleichungen (I) bis (IV) nur für konstantes v gelten. Sie sind dann im Einklang mit (4). Wir nehmen an, daß diese Gleichungen auch für ein beliebig veränderliches v gelten.

q_{xx} , q_{yy} und q_{zz} sind bis auf Größen zweiter Ordnung in v/c gleich 1. Die anderen Komponenten q_{ik} sind mit derselben Annäherung gleich Null. Es sind also unsere Gleichungen bis auf Größen zweiter Ordnung in v/c mit den Maxwell-Lorentzschen identisch, sie geben also von allen Versuchen erster Ordnung (Eichenwald, Rowland, Wilson, Röntgen u. a.) Rechenschaft.

In unseren Feldgleichungen (I) bis (IV) treten die Größen q und a , welche Funktionen von v sind, auch dann auf, wenn wir sie auf freien Äther anwenden. Dabei ist stets derjenige Wert von v einzusetzen, welchen die Quelle im Moment der Emission der betreffenden Störung besaß. Haben wir es mit diskreten Felderzeugern (Elektronen) zu tun, so ist der Verlauf der Feldprozesse in einem bestimmten Punkt nicht durch die alleinige Angabe von \mathfrak{E} und \mathfrak{S} , als Funktionen der Zeit und Koordinaten, definiert. Vielmehr müssen noch die Bewegungen der einzelnen Elektronen gegeben sein. W. Ritz hat auf analoge Möglichkeiten in seiner Theorie hingewiesen¹⁾.

Man kann hier die Sache so auffassen.

Neben den Vektoren \mathfrak{E} und \mathfrak{S} treten in unseren Feldgleichungen noch als neue Feldzustandsgrößen der Tensor q und der Skalar a hinzu. Nur durch die Angabe der vier Größen \mathfrak{E} , \mathfrak{S} , q und a ist das Feld vollständig bestimmt.

Unsere Gleichungen sind nicht mehr linear und dies bringt eine Einschränkung des Superpositionsprinzips mit sich. Wir müssen nämlich dem Sinne R bzw. D nach die Gleichungen (I) bis (IV) nur auf das Feld eines einzigen Ladungselementes anwenden. Rührt das Feld von n Erregern her, so genügen die vom i ten Erreger herrührenden Größen \mathfrak{E}_i , \mathfrak{S}_i , q_i und a_i ($i = 1, 2 \dots n$) den Feldgleichungen (I) bis (IV); nicht aber die gesamte Feldstärke $\mathfrak{E} = \Sigma \mathfrak{E}_i$; $\mathfrak{S} = \Sigma \mathfrak{S}_i$ usw.

¹⁾ Werke, S. 412.

Wir ergänzen noch unser Gleichungssystem (I) bis (IV) durch den Ausdruck für die ponderomotorische Kraft pro Volumeneinheit, welchen wir aus der Lorentzschen Theorie unverändert aufnehmen

$$\mathfrak{F} = q \left\{ \mathfrak{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v} \mathfrak{H}] \right\} = q \left\{ \Sigma \mathfrak{E}_i + \frac{1}{c} [\mathbf{v} \Sigma \mathfrak{H}_i] \right\}. \quad (\text{V})$$

Es gilt also für die Kraft das Superpositionsprinzip.

Eine ziemlich umständliche, aber elementare Rechnung ergibt folgende Beziehung

$$(\mathfrak{E}, q\mathbf{v}) = \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{2} (\mathfrak{H}^2 + \mathfrak{E}^2) + \text{div} \{ [\mathfrak{E} \mathfrak{H}] - (1 - a) [\mathfrak{E} \mathfrak{H}]_v \}, \quad (13)$$

welche als Energiesatz in unserer Theorie angesehen werden kann.

§ 3. Für den Zweck dieser Untersuchung ist es nötig, die Kraft bestimmen zu können, welche ein bewegter geladener Körper auf sich selbst übt. Wir beschränken uns hier auf den Fall der quasi-stationären Bewegung, welcher allein in dem zu untersuchenden Problem in Betracht kommt.

Wir betrachten einen beliebigen geladenen Körper in rein translatorischer Bewegung. Rotationsbewegung schließen wir aus. Die Translationsgeschwindigkeit kann beliebige Werte, welche kleiner als c sind, annehmen. Die Beschleunigungen aber sollen so klein sein, daß, bei der Berechnung der Wirkung eines Ladungselementes P auf ein Ladungselement Q , wir annehmen dürfen, das Element P habe dieselbe Geschwindigkeit im Moment der Emission der Störung gehabt, welche es im Moment hat, wenn die Störung das Element Q erreicht. Ist R der größte Abstand zweier Punkte des Körpers und ist σ_R die Lichtgeschwindigkeit in der Richtung R , so muß die Veränderung der Translationsgeschwindigkeit während der Zeit R/σ_R verschwindend klein sein. Unsere Definition der Quasistationarität fällt also mit der üblichen zusammen, und die gemachte Einschränkung ist auch bei der Behandlung der elektromagnetischen Masse in der Theorie von H. A. Lorentz unentbehrlich¹⁾.

Unter Zugrundelegung der erwähnten Einschränkung sind q und a in einem bestimmten Moment als örtlich konstant anzusehen und wegen $R(q\mathfrak{H}_1) + R(q\mathfrak{H}_2) = R(q, \mathfrak{H}_1 + \mathfrak{H}_2)$ für $q = \text{Const.}$, gilt im Bereich der quasi-stationären Bewegung das Superpositionsprinzip für unsere Feldgleichungen.

¹⁾ H. A. Lorentz, Theory of electrons, S. 37. Leipzig 1909.

Dann finden wir für die gesamte Kraft nach (V), wenn wir unser System als in einem begrenzten Volum τ eingeschlossen denken,

$$F = \iiint \mathfrak{F} d\tau = \iiint \left\{ \rho \left(\mathfrak{E} + \frac{1}{c} [\mathfrak{v} \mathfrak{H}] \right) \right\} d\tau \quad (14)$$

oder nach (I) und (III)

$$F = \iiint \left\{ \mathfrak{E} D(q \mathfrak{E}) + \frac{1}{c} [c R(q \mathfrak{H}) \mathfrak{H}] - \frac{a}{c} \left[\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} \mathfrak{H} \right] \right\} d\tau. \quad (15)$$

Wegen (IV) und wegen

$$\left[\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} \mathfrak{H} \right] = \frac{\partial}{\partial t} [\mathfrak{E} \mathfrak{H}] - \left[\mathfrak{E} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} \right] = \frac{\partial}{\partial t} [\mathfrak{E} \mathfrak{H}] + \frac{c}{a} [\mathfrak{E} R(q \mathfrak{E})]$$

kann man (15) so schreiben

$$F = \left. \begin{aligned} & \iiint \left\{ \mathfrak{E} D(q \mathfrak{E}) + [R(q \mathfrak{E}) \mathfrak{E}] + \mathfrak{H} D(q \mathfrak{H}) + [R(q \mathfrak{H}) \mathfrak{H}] \right\} d\tau \\ & - \frac{\partial}{\partial t} \iiint \frac{a}{c} [\mathfrak{E} \mathfrak{H}] d\tau. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Fassen wir die X-Komponente der von den Gliedern $D(q \mathfrak{H})$ und $[R(q \mathfrak{H}) \mathfrak{H}]$ herrührenden Kraft ins Auge, so ergibt sich nach Umrechnung, bei Benutzung (11a, b, c) und (12)

$$\begin{aligned} X_{\mathfrak{H}} &= \iiint \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{2} q_{xx} (\mathfrak{H}_x^2 - \mathfrak{H}_y^2 - \mathfrak{H}_z^2) + q_{xy} \mathfrak{H}_x \mathfrak{H}_y + q_{xz} \mathfrak{H}_x \mathfrak{H}_z \right) \right. \\ &+ \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{2} q_{yx} (\mathfrak{H}_x^2 - \mathfrak{H}_y^2 - \mathfrak{H}_z^2) + q_{yy} \mathfrak{H}_x \mathfrak{H}_y + q_{yz} \mathfrak{H}_x \mathfrak{H}_z \right) \\ &+ \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{2} q_{zx} (\mathfrak{H}_x^2 - \mathfrak{H}_y^2 - \mathfrak{H}_z^2) + q_{zy} \mathfrak{H}_x \mathfrak{H}_y + q_{zz} \mathfrak{H}_x \mathfrak{H}_z \right) \Big\} d\tau \\ &= \iiint \left\{ l \left(\frac{1}{2} q_{xx} (\mathfrak{H}_x^2 - \mathfrak{H}_y^2 - \mathfrak{H}_z^2) + q_{xy} \mathfrak{H}_x \mathfrak{H}_y + q_{xz} \mathfrak{H}_x \mathfrak{H}_z \right) \right. \\ &+ m \left(\frac{1}{2} q_{yx} (\mathfrak{H}_x^2 - \mathfrak{H}_y^2 - \mathfrak{H}_z^2) + q_{yy} \mathfrak{H}_x \mathfrak{H}_y + q_{yz} \mathfrak{H}_x \mathfrak{H}_z \right) \\ &+ n \left(\frac{1}{2} q_{zx} (\mathfrak{H}_x^2 - \mathfrak{H}_y^2 - \mathfrak{H}_z^2) + q_{zy} \mathfrak{H}_x \mathfrak{H}_y + q_{zz} \mathfrak{H}_x \mathfrak{H}_z \right) \Big\} ds. \end{aligned}$$

l , m und n sind dabei die Richtungskosinus der Normalen zu ds .

Analoge Umformungen gelten auch für andere Komponenten, sowie für die Komponenten des Kraftanteils, welcher von den anderen Gliedern des ersten Integrals von (16) stammt.

Lassen wir die Begrenzungsfläche ins Unendliche rücken, so verschwinden die Flächenintegrale, und es wird aus (16)

$$F = - \frac{\partial}{\partial t} \iiint \frac{a}{c} [\mathfrak{E} \mathfrak{H}] d\tau. \quad (17)$$

Da diese Gleichung nur im Bereich der quasi-stationären Bewegung gilt, so halten wir es für besser, der Größe

$$G = \iiint \frac{a}{c} [\mathfrak{E} \mathfrak{H}] d\tau \quad (18)$$

keinen reellen Sinn zuzuschreiben. Bei der Berechnung der Kraft können wir mit ihr so wie mit der Bewegungsgröße der klassischen Elektrodynamik operieren und gebrauchen auch den Ausdruck (fiktive) Bewegungsgröße. Doch ist stets zu beachten, daß bei uns G nur als bequeme Rechnungsgröße anzusehen ist. Wir haben im Bereich der quasi-stationären Bewegung

$$m_t = \frac{G}{v}; \quad m_l = \frac{\partial G}{\partial v}. \quad (19)$$

§ 4. Wir betrachten jetzt eine Ladung von endlicher Ausdehnung, welche sich mit der konstanten Geschwindigkeit v geradlinig bewegt. Es ist leicht einzusehen, daß, ganz wie im Falle der klassischen Elektrodynamik, auch hier bei der geradlinig-gleichförmigen Bewegung das Feld von dem Erreger einfach mitgeführt wird, und also die Ableitungen nach der Zeit im Grundsystem verschwinden. Legen wir jetzt die X -Achse in die Richtung von v , so daß $\alpha_1 = 1$, $\alpha_2 = \alpha_3 = 0$ wird und beziehen unsere Gleichungen auf das Grundsystem vermittelt einer Galileitransformation, so lauten diese (unter v den absoluten Betrag von v verstanden):

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z} &= -\frac{av}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial x} + \frac{qv}{c} \\ \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial z} - a \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial x} &= -\frac{av}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial x} \\ a \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} &= -\frac{av}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial x} \end{aligned} \right\} \quad (20a)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial z} &= \frac{av}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial x} \\ \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial z} - a \frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial x} &= \frac{av}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} \\ a \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial y} &= \frac{av}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial x} \end{aligned} \right\} \quad (20b)$$

$$a \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial z} = \varrho; \quad a \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial z} = 0. \quad (21)$$

Führen wir nun neue Variable ein,

$$x' = \frac{x}{a}, \quad y' = y, \quad z' = z, \quad (22)$$

so erhalten unsere Gleichungen (20a, b) und (21) die Gestalt

$$\text{curl } \mathfrak{H} = -\frac{v}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x} + \frac{\varrho v}{c}, \quad (23a)$$

$$\text{curl } \mathfrak{E} = \frac{v}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}, \quad (23b)$$

$$\text{div } \mathfrak{E} = \varrho, \quad \text{div } \mathfrak{H} = 0. \quad (24)$$

Diese Gleichungen sind aber mit denen identisch, welche in der klassischen Theorie für ein mit der Geschwindigkeit v geradlinig-gleichförmig sich bewegendes System gelten, wenn man sie auf mitbewegte Koordinaten bezieht.

Daraus schließen wir folgendes:

Wir fassen einen geladenen Körper ins Auge, welcher sich gleichförmig-geradlinig bewegt, und dessen Feld sich durch die Gleichungen (I) bis (IV) bestimmt, und ordnen ihm ein anderes gleichfalls sich mit konstanter Geschwindigkeit v bewegendes System zu, welches aus dem betrachteten dadurch entsteht, daß man dies in der x -Richtung im Verhältnis $1:a = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ verkürzt. Die Feldstärken \mathfrak{E} und \mathfrak{H} in einem Punkte x des ursprünglichen Systems sollen denjenigen im korrespondierenden Punkt $x' = \frac{x}{a}$ des verkürzten Systems gleich sein.

Dann ist im verkürzten System das Feld ein solches, welches sich nach der Lorentzschen Theorie bestimmt.

Uns interessiert aber nicht das Feld selbst in einzelnen Punkten, sondern die gesamte fiktive Bewegungsgröße, welche aus dem Felde sich berechnet.

Diese steht im einfachen Zusammenhang mit der Bewegungsgröße G' , welche sich für das verkürzte System nach der Lorentzschen Theorie bestimmt. Beachtet man in entsprechenden Punkten x' und x

$$a d\tau' = d\tau,$$

so haben wir nach (18)

$$G = \iiint \frac{a}{c} [\mathfrak{E} \mathfrak{H}] d\tau = \iiint \frac{a^3}{c} [\mathfrak{E} \mathfrak{H}] d\tau' = a^2 G'. \quad (25)$$

Wir fassen den Fall eines starren kugelförmigen Elektrons vom Halbmesser R ins Auge. Ihm entspricht im verkürzten System ein

abgeplattetes Rotationsellipsoid mit den Halbachsen R und $R\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$.

Für dies ist, wie bekannt, nach der Theorie von H. A. Lorentz

$$G' = \frac{e'^2 \frac{v}{c}}{6 \pi c R \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (26)$$

e' ist die Gesamtladung des Rotationsellipsoids.

Nun ist q dasselbe in den Gleichungen (20a, b) und (21), welche für das ursprüngliche System gelten, wie in den Gleichungen (23a, b) und (24). Es muß also die Gesamtladung des Rotationsellipsoids folgendermaßen mit der Gesamtladung des kugelförmigen Elektrons zusammenhängen:

$$e' = \frac{e}{a},$$

dann aber erhalten wir aus (26) und (25)

$$G = \frac{e^2 \frac{v}{c}}{6 e \pi R \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (27)$$

Daraus für die elektromagnetische Masse

$$m_t = \frac{m^0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}; \quad m_e = \frac{m_0}{\left(\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\right)^3}; \quad m_0 = \frac{e^2}{6 \pi R c^2}. \quad (28)$$

Dies sind aber genau die Lorentzschen Ausdrücke.

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß der Ausdruck (V) für die ponderomotorische Kraft mit dem der Lorentzschen Theorie identisch ist. Denn bei experimenteller Prüfung von (28) wird stets von (V) Gebrauch gemacht, indem man, \mathfrak{E} und \mathfrak{H} als bekannt vorausgesetzt, nach der Kraftwirkung die Geschwindigkeit der Elektronen bestimmt.

Zwischen den beiden Alternativen: entweder die Kontraktion des Elektrons anzunehmen oder entsprechend die Feldgleichungen abzuändern, ist experimentell nicht zu unterscheiden. Bemerkenswert ist dabei, daß die nötige Abänderung der Feldgleichungen sie mit dem Paschskyprinzip und also mit dem Michelsonversuch in Einklang bringt.

Man kann auch die dem Hodographen (2) entsprechenden Feldgleichungen aufstellen und aus ihnen auch ohne Hinzufügung der Kontraktionshypothese (28) erhalten. Doch muß man dann noch

einige Modifikationen einführen, welche mit der Lichtgeschwindigkeit nichts zu tun haben, die aber auf einige prinzipielle Schwierigkeiten führen.

Eine genauere Untersuchung der Frage nach dem Drehmoment des Feldes zeigt, daß es in unserer Theorie für geradlinig-gleichförmige Bewegung nicht verschwindet, ausgenommen den Fall, daß κ in (1) gleich Null wird, was der Ritzschen Theorie entspricht¹⁾. Für die Erklärung des Versuchs von Trouton und Noble müssen wir also auch die Wirkung der elastischen Spannungen berücksichtigen. Dies konnte man auch von vornherein vermuten, weil ja die Kontraktionshypothese, welche als Gegensatz zu unserer Theorie tritt, auch nicht ausreicht, um den erwähnten Versuch zu erklären.

Zusammenfassung.

1. Es werden elektromagnetische Feldgleichungen aufgestellt, welche dem Paschskyprinzip genügen.

2. Es werden aus diesen Gleichungen für ein starres, sphärisches Elektron die Lorentzschen Ausdrücke für die elektromagnetische Masse erhalten.

Baně bei Prag, August 1923.

¹⁾ Vgl. darüber N. Raševsky, Časopis pro pěst. math. a fys. LI, wo auch von den hier angeführten abweichende Betrachtungen über elektromagnetische Masse vorliegen.

Der Einfluß einiger Abbildungsfehler eines Mikroskopobjektivs auf die Abbildung eines Beugungsgitters¹⁾.

Von **Albert Driesen** in Wetzlar (Lahn).

Mit 21 Abbildungen und einer Tafel. (Eingegangen am 20. Juni 1923.)

Begrenzung des Themas. Die E. Abbesche Behandlungsweise der mikroskopischen Abbildung eines nichtselbstleuchtenden Gitters²⁾ beschränkt sich auf die Ermittlung der Lichtverteilung in der „Bildebene“, d. h. in der nach den Regeln der Gaußschen Dioptrik der Gitterebene zugeordneten Ebene und setzt ein aberrationsfreies Objektiv voraus.

Im Gegensatz hierzu dehnt K. Strehl in seiner Theorie des Mikroskops³⁾ die Untersuchungen auf die Feststellung der Lichtverteilung in der räumlichen Umgebung des „Bildes“ aus und berücksichtigt auch den Einfluß der Aberrationen des abbildenden Objektivs auf die Entwicklung des mikroskopischen Bildes, wenn auch nur für den Fall, daß dieselben einen gewissen Betrag nicht überschreiten. K. Strehl hat diese Theorie des Mikroskops in origineller Weise aus der von ihm aufgestellten Theorie des Fernrohrs⁴⁾ dadurch gewonnen, daß er sich der von E. Abbe in die Theorie des Mikroskops eingeführten schematischen Zerlegung des Mikroskops in „Fernrohr + Lupe“ bediente und die für das Fernrohr erhaltenen Ergebnisse und Formeln sinngemäß auf den Spezialfall des Mikroskops übertrug.

Eine experimentelle Untersuchung der bei der mikroskopischen Abbildung wirklich — also bei Verwendung eines nicht aberrationsfreien Objektivs — auftretenden Verhältnisse, die besonders in praktischer Hinsicht von großem Interesse sind, bildet den Gegenstand dieser Arbeit. Die Behandlung des Problems in allgemeiner Form begegnet außerordentlichen Schwierigkeiten und ist auch bisher — soweit mir bekannt — noch von keiner Seite versucht worden. Auch wir beschränken uns in den folgenden Untersuchungen auf die Be-

¹⁾ Gießener Dissertation.

²⁾ E. Abbe, Die Lehre von der Bildentstehung im Mikroskop. Bearb. u. herausgeg. von O. Lummer u. F. Reiche. Braunschweig 1910.

³⁾ K. Strehl, Theorie des Mikroskops. ZS. f. Instrkde. 18, 301, 356, 1898; 19, 325, 1899.

⁴⁾ K. Strehl, Theorie des Fernrohrs auf Grund der Beugung des Lichtes. 1. Teil. Leipzig 1894.

trachtung eines besonders einfachen Falles, nämlich den der Abbildung eines gewöhnlichen Beugungsgitters unter Anwendung äußerst kleiner Beleuchtungsapertur und gerader Beleuchtung, und diskutieren den Einfluß nur einiger, unter diesen Verhältnissen besonders in Erscheinung tretender Bildfehler des Objektivs. Es soll gleich an dieser Stelle besonders hervorgehoben werden, daß auch alle später zu ziehenden Folgerungen sich nur auf den Fall sehr enger Aperturblende beziehen, sofern Abweichungen von dieser Voraussetzung nicht besonders angegeben sind. Denn die Verhältnisse bei großer Apertur der Beleuchtung unterscheiden sich in mancher Beziehung wesentlich von den in unserem Fall vorliegenden und erfordern daher eine besondere Untersuchung.

Die Versuchsanordnung. Die von mir benutzte Versuchsanordnung (Fig. 1) war im wesentlichen die folgende:

Durch die Beleuchtungslinse *B* wurde ein reelles Bild der Lichtquelle *L* — Krater einer Liliputbogenlampe oder Leuchtrohr einer

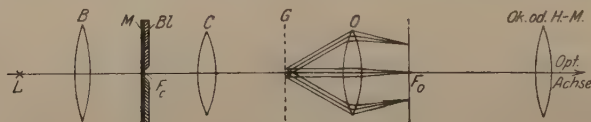


Fig. 1.

Quecksilberdampfampe — in der Ebene einer im vorderen Brennpunkt F_G eines Abbeschen Kondensors *C* angebrachten, sehr engen Lochblende *Bl* entworfen, so daß die aus dem Kondensor austretende Strahlung, welche senkrecht auf die Ebene des abzubildenden Gitters *G* fiel, praktisch als eine ebene Welle angesehen werden konnte; unmittelbar vor der Lochblende befand sich eine diffus zerstreuende Milchglasscheibe. Diese wurde eingeschaltet, um Kraterschwankungen nach Möglichkeit unwirksam zu machen und die Lochblende möglichst dem Ideal eines selbstleuchtenden Punktes zu nähern. Der benutzte Kondensor war ein zweilinsiger Abbescher Kondensor, dessen Aberrationen zufolge des kleinen objektiven Sehfeldes der benutzten Objektive vernachlässigt werden konnten. Die numerische Apertur der Beleuchtung betrug nur etwa 0,01. Das durch das Objektiv *O* vermittelte Interferenzbild des Gitters wurde entweder mit dem Okular *Ok* oder mit einem besonderen Hilfsmikroskop *HM* betrachtet; für photographische Aufnahmen der Interferenzerscheinungen diente eine geeignete Kamera. Die Hauptteile der beschriebenen Anordnung waren mittels Reitern auf einer optischen Bank verschiebbar.

Für das Zustandekommen guter photographischer Aufnahmen war die Auswahl der Lichtquelle von Wichtigkeit; die Beleuchtung mit Natriumlicht erwies sich bei der verlangten Kleinheit der Belichtungsapertur als zu schwach, selbst bei Belichtungszeiten von mehreren Stunden; eine allzu lange Belichtungszeit mußte andererseits vermieden werden, weil der Beobachtungsraum zeitweise stärkeren Erschütterungen ausgesetzt war. Auch die Beleuchtung durch eine Quecksilberdampf Lampe unter Benutzung nur einer Wellenlänge erforderte noch große Belichtungszeiten. Es erwies sich schließlich am bequemsten und für unseren Zweck ausreichend eine Liliputbogenlampe unter Vorschaltung guter Gelatinefilter, die nur einen engen Bereich des Spektrums wirken ließen (die ultraviolette Strahlung wurde natürlich durch ein geeignetes Filter ausgeschaltet). Die Belichtungszeiten schwankten jetzt zwischen einigen Sekunden und mehreren Minuten.

Die für die Versuche hauptsächlich verwandten, von der Firma Steeg & Reuter in Homburg v. d. H. stammenden beiden Gitter waren Gelatinekopien mit etwa 15 000 bzw. 20 000 Linien pro engl. Zoll, also rund 600 bzw. 800 Linien pro Millimeter. Infolge vielfachen Gebrauchs war ihre ungeschützte Gelatineschicht bereits von vielen feinen Rissen und Kratzern durchzogen; dies bedeutete jedoch für unsere Untersuchungen keinen Nachteil — abgesehen von Schönheitsfehlern in den photographischen Aufnahmen —, sondern im Gegenteil einen gewissen Vorteil; um nämlich die bei Variation der Gitterkonstanten, Wellenlänge oder des Objektivs erhaltenen photographischen Aufnahmen oder Messungen bequem miteinander vergleichbar zu machen, erwies es sich als zweckmäßig, vor der Beobachtung oder Aufnahme mit einem Okular bei richtiger Tubuslänge auf die erwähnten Beschädigungen des Gitters einzustellen, welche zufolge der Abweichung der Größenordnung ihrer Strukturelemente von der der Gitterstriche eine wohldefinierte Fokussierung des Mikroskops gestatteten.

Die verwendeten Objektive waren Objektive Nr. 4, 5, 6, 7, 7a, 8 und 9 älterer Konstruktion von Leitz; da die Gitter ohne Deckglas gebraucht wurden, die erwähnten Objektive jedoch für Beobachtung von mit Deckglas versehenen Objekten berechnet sind, so wurden die Objektive, namentlich die stärkeren von 6 an aufwärts, mit erheblicher, künstlich vergrößerter sphärischer Aberration benutzt. Es wurden grundsätzlich durch entsprechende Wahl von Objektiv und Gitterkonstante nur relativ große Beugungswinkel verwandt und außer dem nullten Beugungsbüschel nur die beiden ersten (nur in einzelnen

Fällen auch die beiden zweiten) zur Bilderzeugung zugelassen. Diese Beschränkung der Allgemeinheit war eine bewußte, weil sie den uns besonders interessierenden Fall der Abbildung von Objekten, die der Auflösungsgrenze naheliegen, zum Inhalt hat.

Das Hilfsmikroskop war mit schwachem Objektiv und Fadenkreuzokular ausgerüstet und konnte in Richtung der optischen Achse und außerdem in zwei zu dieser und untereinander senkrechten Richtungen meßbar (auf 0,1 mm) verschoben werden.

Die für die photographischen Aufnahmen benutzte Kamera erlaubte in geeigneter Weise, die Platte in jeder beliebigen Lage im Bildraum meßbar zu orientieren. In den meisten Fällen erhielt die Plattenebene eine Neigung von etwa 10° gegen die optische Achse.

Einige grundlegende Beobachtungen. Wenn man unter Benutzung der beschriebenen Versuchsanordnung ein Mikroskop in der gewöhnlichen Weise auf ein Gitter einstellt und innerhalb des Einstellungsbereichs die Feineinstellungsschraube des Mikroskops verstellt, so sieht man, abgesehen von den Gitterlinien, deutlich, daß ein System von etwa kreisförmigen, konzentrischen Kurven als Unterbrechungen der Gitterlinien nach der Mitte des Gesichtsfeldes hin bzw. von ihr wegwandert; die Erscheinung wird besonders augenfällig, wenn man die Mikrometerschraube ziemlich schnell bewegt. Genauere Beobachtung zeigt, daß es überhaupt keine Einstellung gibt, bei der die Gitterlinien über das ganze Gesichtsfeld hin stetig abgebildet sind, sondern daß das letztere stets von den erwähnten, annähernd kreisförmigen Kurven, an denen entlang das Gitterliniensystem anscheinend unterbrochen ist, durchsetzt ist. Im folgenden seien der Kürze halber diese Kurven als „Grenzkurven“ bezeichnet. Der Umstand, daß beim Bewegen der Feineinstellungsschraube die Grenzkurven sich nach innen oder außen stetig und zur Mitte des Gesichtsfeldes symmetrisch bewegen, beweist, daß dieselben Flächen angehören, deren Symmetrieachse die optische Achse ist, da man ja den Raum in Richtung der optischen Achse abtastet. Diese Flächen seien „Grenzflächen“ genannt (der Name Grenzkurven und Grenzflächen soll ausdrücken, daß die Kurven bzw. Flächen gewisse Teile des Interferenzbildes gegeneinander abgrenzen). Wesentlich besser läßt sich die Erscheinung beobachten, wenn man das Okular durch das Hilfsmikroskop ersetzt und nun bei konstantem Objektstand das Beobachtungsmikroskop im Bildraum des abbildenden Objektivs in der Richtung der optischen Achse verschiebt. Zwar übersieht man jetzt nur einen kleinen Teil des Gesichtsfeldes, hat aber dafür den Vorteil,

den Verlauf der Kurven bei der stärkeren Vergrößerung bequem mit Hilfe des Fadenkreuzes verfolgen zu können.

Statt die kreisförmigen Grenzkurven mit dem Hilfsmikroskop in einer Reihe von achsensenkrechten Ebenen auszumessen und auf diese Weise die räumliche Gestalt der Grenzflächen zu ermitteln, wurde, da diese subjektive Methode den Nachteil geringerer Übersichtlichkeit gehabt hätte, und da es zunächst nicht auf genaue quantitative Resultate, sondern nur auf qualitative Bestimmung der Kurven- und Flächenform ankam, die photographische Methode vorgezogen, bei der man mit zwei oder drei zweckmäßig gewählten Schnitten durch den Bildraum sofort ein anschauliches Bild von der räumlichen Anordnung des ganzen Gitterinterferenzbildes bekommt. Im allgemeinen wurde die Stellung der photographischen Platte so gewählt, daß erstens die Platte, wie bereits erwähnt, in der Regel eine geringe Neigung von etwa 10° gegen die optische Achse besaß und praktisch daher meist einfach als ein die optische Achse enthaltender Schnitt gelten konnte, wie Vergleichsaufnahmen unter Variierung des Neigungswinkels ergaben, und daß zweitens Plattenebene und Objektebene sich entweder in einer zu den Gitterstrichen parallelen oder in einer zu ihnen senkrechten Geraden schnitten.

In beiden Fällen zeigten sich Linien über die ganze Platte hin; außerdem war das Liniensystem durchsetzt von einem System von annähernd kongruenten, zur optischen Achse ¹⁾ symmetrischen Kurven — sie seien gleichfalls als Grenzkurven bezeichnet — von parabelähnlicher Gestalt, die ihre konkave Seite dem Objektiv zuwandten, und deren Scheitelpunkte eine in ungleichen, mit wachsender Entfernung vom Objektiv zunehmenden Intervallen fortschreitende Punktreihe auf der optischen Achse bildeten. Die Figuren 2a und 2b geben schematisch die Anordnung der Linien und Kurven für die beiden Fälle wieder, und zwar entsprechen die Skizzen Kopien der Platten, also Positivbildern. Wie aus ihnen ersichtlich ist, greifen an den Kurven entlang die hellen Linien wie die Finger zweier ineinandergeschobenen Hände ineinander; die hellen Linien ²⁾ auf der einen Seite einer Grenzkurve sind gegen die auf der anderen Seite derselben befindlichen seitlich um den halben Abstand zweier Nachbarlinien versetzt. Die dunklen Linien auf der einen Seite der Grenzkurven gehen nach Teilung in je zwei Äste in die dunklen Linien auf deren anderer

¹⁾ Man abstrahiere von der geringen Neigung der Plattenebene gegen die optische Achse.

²⁾ Die dunklen Linien und die zwischen ihnen liegenden hellen Streifen in den Figuren 2a und 2b sind etwa gleich breit zu denken.

Seite ohne Unterbrechung über. Die Grenzkurven verdanken also ihre Entstehung und Sichtbarkeit der beschriebenen seitlichen Versetzung der einzelnen Teile des Liniensystems gegeneinander und dem Ineinanderfließen der dunklen Linien (Moiréwirkung). Im Falle der Fig. 2a verlaufen die hellen und dunklen Liniensysteme parallel zur Gitterebene und zu den Gitterstrichen; im Falle der Fig. 2b verlaufen sie senkrecht zur Gitterebene (sofern man von der Plattenneigung gegen die optische Achse absieht). In den der Fig. 2b entsprechenden Aufnahmen liegen die Linien so eng beieinander, daß

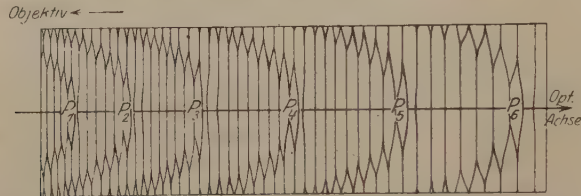


Fig. 2 a.

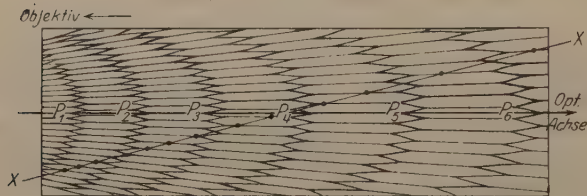


Fig. 2 b.

sie meist nur mit Hilfe einer Lupe zu erkennen sind; in den Fällen der Fig. 2a dagegen sind die Linienabstände bedeutend größer. Der Grund hierfür wird sofort klar, wenn wir die geringe Neigung der Platte gegen die optische Achse in Betracht ziehen. Es bedeutet die Gerade XX (Fig. 2b) die Schnittlinie der Plattenebene von Fig. 2a mit der Plattenebene der Fig. 2b. Die auf XX markierten Schnittpunkte mit den dunklen Linien der Fig. 2b entsprechen Punkten der dunklen Linien in Fig. 2a. Diese Punkte auf XX und dementsprechend die dunklen (und analog auch die hellen) Linien in Fig. 2a rücken also um so weiter auseinander, je geringer die Neigung von XX gegen die optische Achse ist.

Aus den beiden ausgezeichneten Schnittfiguren (Fig. 2a und 2b) gewinnt man durch folgende einfache Überlegung leicht ein anschauliches, allerdings sehr stark schematisiertes Bild von der räumlichen Anordnung des Gitterinterferenzbildes. Man stelle sich eine Schar

von parallelen, äquidistanten Ebenen vor, welche parallel zur optischen Achse und zu den Gitterfurchen verlaufen, und in denen maximale Helligkeit herrscht; dieses Ebenensystem werde von einer Schar von kongruenten Umdrehungsparaboloiden, deren Umdrehungsachse die optische Achse ist und deren Scheitelpunkte auf der letzteren nach einem gewissen Gesetz angeordnet sind, durchschnitten. Sodann denke man sich den von zwei benachbarten Paraboloiden ausgeschnittenen Teil des gedachten Ebenensystems stets gegen den Teil des Ebenensystems, der von einem dieser Paraboloiden und dem nächstfolgenden ausgeschnitten wird, um den halben Abstand zweier benachbarter Ebenen in Richtung der Ebenennormalen verschoben. In Richtung der optischen Achse betrachtet, weist also das räumliche Interferenzbild des Gitters eine Periodizität auf. Bezeichnen wir die Grenzflächen fortlaufend mit $P_1, P_2, P_3 \dots$ (Fig. 2b), so entsprechen einander — qualitativ genommen — diejenigen Ausschnitte unseres schematischen Bildes, die zwischen P_1 und P_2 bzw. zwischen P_3 und P_4 bzw. P_5 und P_6 usw. liegen, und analog sind gleichwertig die Ausschnitte zwischen P_2 und P_3 bzw. zwischen P_4 und P_5 bzw. P_6 und P_7 usw. Gebrauchen wir die Bezeichnung „Periode“ im weiteren Sinne, insofern sie die wiederholte Wiederkehr des gleichen Zustandes ohne Rücksicht auf Gleichheit der aufeinanderfolgenden Schritte bedeutet, so können wir als Größe der ganzen „Periode“ in diesem weiteren Sinne¹⁾ beispielsweise die Entfernung der Kurvenscheitel P_1 und P_3 bzw. P_2 und P_4 bzw. P_3 und P_5 usw. betrachten.

Die beschriebene seitliche Versetzung der einzelnen aufeinanderfolgenden Teil-Ebenensysteme kommt deutlich zum Ausdruck, wenn man das Hilfsmikroskop schnell in der Richtung der optischen Achse verschiebt; man sieht dann die hellen Gitterlinien viele Male (in geeigneten Fällen bis zu 30 bis 40 Malen) senkrecht zu ihrer Richtung seitlich hin und her springen.

Im ganzen wurden etwa 80 Aufnahmen unter Variation von Gitterkonstante, Wellenlänge und Objektiv gemacht (als Beispiele sind am Schluß einige Kopien [Phot. 1 bis 3] wiedergegeben).

In den Fällen der Fig. 2a treten die Grenzkurven beim Betrachten der Platten oder Kopien derselben ohne weiteres sehr gut hervor, noch besser aber bei der Projektion, namentlich bei etwas unscharfer Einstellung des Projektionsobjektivs (Moiréwirkung). In den Fällen der Fig. 2b sind die Grenzkurven auf den Platten nur im reflektierten Licht bei sehr schiefer Inzidenz gut zu sehen; bei der

¹⁾ Daß die Größe dieser „Periode“ nicht konstant ist, sondern mit wachsender Entfernung vom Objektiv zunimmt, wurde schon oben erwähnt.

Projektion treten sie nicht so deutlich hervor, wie in den der Fig. 2a entsprechenden Aufnahmen. Eine sehr brauchbare Methode jedoch, auch in diesen Fällen den Verlauf der Grenzkurven einwandfrei festzulegen, besteht darin, daß man sie auf Kopien der Platten unter einer Lupe von kleinem Gesichtsfeld Punkt für Punkt nachzeichnet; man ist bei dieser Methode wegen des nur kleinen jeweils übersehenen Kurvenstücks von subjektiver Beeinflussung frei.

Mathematischer Ausdruck für die Größe der bildseitigen Periode. Zur Berechnung der Größe der „Periode“ des Interferenzbildes gehen wir vom primären Interferenzbild in der hinteren Brennebene des Mikroskopobjektivs aus. Da wir eine sehr enge, punktförmige, mit homogenem Licht beleuchtete Aperturblende verwenden und neben dem nullten nur die beiden ersten Beugungsbüschel zulassen, können wir die drei in der hinteren Brennpunktfläche entstehenden Beugungsbilder der unendlich entfernten Lichtquelle nach

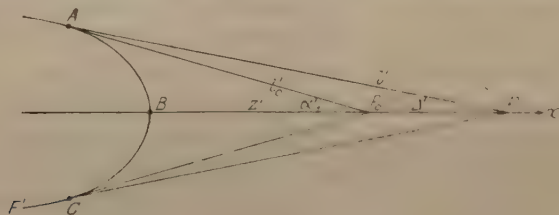


Fig. 3a.

E. Abbe als drei kohärente selbstleuchtende Punkte ansehen, aus deren Interferenzwirkung sich das sekundäre Interferenzbild im Bildraum des Objektivs ergibt.

Die Zeichenebene der Fig. 3a enthalte die optische Achse Bx und die drei kohärenten leuchtenden Punkte A, B, C ; der Allgemeinheit wegen sollen die Punkte A, B, C auf einer Rotationsfläche F' , deren Symmetrieachse die optische Achse ist, angenommen werden, weil das fokale Bildfeld eines Mikroskopobjektivs im allgemeinen erhebliche Wölbung aufweist. Sein Scheitelkrümmungsradius kann die Größenordnung der Brennweite des Objektivs erreichen¹⁾. (Man kann sich leicht von dieser Tatsache überzeugen, wenn man mit einem Mikroskop die relative Lage der Beugungsbilder der Blende ausmißt.) Wir betrachten nur die von A und B ausgehenden kohärenten Wellenzüge; für den von C ausgesandten gelten aus Symmetriegründen die gleichen Überlegungen wie für den Wellenzug A . In einem beliebigen Punkt P_0 der optischen Achse mögen sich die Wellenzüge A und B

¹⁾ H. Siedentopf, ZS. f. wiss. Mikrosk. 29, 26, 1912.

mit einer zunächst beliebig angenommenen Phasendifferenz treffen; wir erhalten demgemäß ihren Gangunterschied zu:

$$l'_0 - z' = x_0 \cdot \lambda',$$

wo l'_0 bzw. z' der Abstand des Punktes P'_0 vom Punkte A bzw. B , x_0 eine reelle Zahl und λ' die Wellenlänge ist. In einem beliebigen anderen Punkte P' der optischen Achse interferieren die Wellenzüge A und B mit einer im allgemeinen anderen Phasendifferenz. Wir erhalten auf analoge Weise wie für den Punkt P'_0 den Gangunterschied der beiden Wellenzüge zu:

$$l' - (z' + \Delta') = (x_0 - x) \lambda';$$

dabei ist l' der Abstand des Punktes P' vom Punkte A , Δ' der Abstand der beiden Punkte P'_0 und P' und x eine reelle Zahl. Aus der Kombination dieser beiden Gleichungen finden wir für l' den Wert:

$$l' = l'_0 + \Delta' - x \cdot \lambda'.$$

Nach dem Kosinussatz erhalten wir aus dem Dreieck AP'_0P' einen zweiten Wert für l' :

$$l' = \sqrt{l'^2_0 + \Delta'^2 + 2 l'_0 \Delta' \cos \alpha'_1},$$

wo α'_1 den Winkel zwischen l'_0 und z' bedeutet. Gleichsetzung dieser beiden für l' gefundenen Werte ergibt nach kleinen Umformungen die Gleichung:

$$\Delta' = \frac{l'_0 - \frac{x \cdot \lambda'}{2}}{\frac{l'_0 (1 - \cos \alpha'_1)}{x \cdot \lambda'} - 1},$$

welche den Zusammenhang zwischen der Differenz der Gangunterschiede, mit denen die beiden Wellenzüge A und B in zwei beliebigen Punkten der optischen Achse P'_0 und P' zusammentreffen ($x \cdot \lambda'$), und der Entfernung dieser beiden Punkte voneinander (Δ') darstellt.

Für das Folgende ist es zweckmäßig, den an sich beliebig gelegenen Punkt P'_0 in den hinteren aplanatischen Punkt des Objektivs zu verlegen. Die gesuchte Periodizität längs der optischen Achse besteht darin, daß in einer auf derselben liegenden Reihe von Punkten P' der Wellenzug A gegen den Wellenzug B Phasendifferenzen besitzt, die sich um ganze Vielfache von 2π unterscheiden. Ist der aplanatische Punkt P'_0 ein Punkt einer solchen Punktreihe, so erhalten wir die Abstände der übrigen Punkte vom Punkte P'_0 , wenn wir für x in der letzten Gleichung der Reihe nach die Werte

$$x = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm \dots$$

einsetzen, zu:

$$\Delta' = \frac{l'_0 - \frac{\kappa \cdot \lambda'}{2}}{\frac{l'_0(1 - \cos \alpha'_1)}{\kappa \cdot \lambda'} - 1}. \quad (1)$$

κ zählt also die Anzahl der Perioden von P'_0 bis P'_κ ; positiven Werten von κ entsprechen Punkte P' rechts von P'_0 , negativen Werten von κ Punkte P' links von P'_0 . Da praktisch nur kleine Werte von κ in Frage kommen, dürfen wir in der Gleichung (1) $\frac{\kappa \cdot \lambda'}{2}$ gegen l'_0 vernachlässigen. (Für $l'_0 = 150$ mm, $\lambda' = 0,0005$ mm und $\kappa = \pm 100$ würde der Fehler in Δ' noch nicht 0,2 Promille betragen.) Wir erhalten demgemäß die Gleichung:

$$\Delta' = \frac{l'_0}{\frac{l'_0(1 - \cos \alpha'_1)}{\kappa \cdot \lambda'} - 1}. \quad (1a)$$

Beziehung zu den Beobachtungen von H. Weisel. H. Weisel¹⁾, der die Lichtverteilung in der Umgebung eines Beugungsgitters, auf welches senkrecht eine ebene Welle auffällt, unter der Beschränkung auf relativ große Gitterkonstante untersucht hat²⁾, fand in gesetzmäßig angeordneten gitterparallelen Ebenen Streifensysteme von verschiedener Streifenbreite, deren Streifen parallel zu den Gitterlinien verlaufen. Streifensysteme mit der gleichen Streifenbreite, wie sie das Gitter selbst hat, wiederholen sich nach H. Weisel vom Gitter aus gerechnet mit der konstanten Periode $\frac{d^2}{\lambda}$ in Richtung der einfallenden ebenen Welle (d ist die Gitterkonstante, λ die Wellenlänge); jedes dieser Streifensysteme ist jedoch in seiner Ebene gegen die beiden ihm benachbarten um die halbe Streifenbreite senkrecht zur Streifenrichtung verschoben, so daß also die ganze Periode H. Weisels $\frac{2d^2}{\lambda}$ beträgt.

Bilden wir jetzt eine in der optischen Achse unseres Mikroskopobjektivs liegende Strecke

$$\Delta = \frac{2d^2\kappa}{\lambda},$$

¹⁾ H. Weisel, Über die nach Fresnelscher Art beobachteten Beugungserscheinungen der Gitter. Dissertation Gießen 1910 oder Ann. d. Phys. **33**, 995, 1910. (Als Parallelarbeit zu dieser sei erwähnt eine Untersuchung von A. Winkelmann, Ann. d. Phys. **27**, 905—954, 1908.)

²⁾ Siehe die Vernachlässigungen, Dissertation S. 13, oder Ann. d. Phys. **33**, 1000—1001, 1910.

Für $\frac{z}{z'}$ ergibt sich leicht mit Hilfe der Gleichungen

$$\beta = -\frac{z'}{f'} = -\frac{f}{z} \quad \text{und} \quad \frac{f}{f'} = \frac{n}{n'}:$$

$$\frac{z}{z'} = \frac{n}{n' \beta^2},$$

wo β die Lateralvergrößerung für die Ebenen des aplanatischen Punktepaares ist.

Da der vom objektseitigen aplanatischen Punkt P_0 unter dem Beugungswinkel α_1 des ersten Beugungsbüschels ausfahrende Strahl $P_0 D$ im Bildraum durch den Punkt A und gleichzeitig durch den bildseitigen aplanatischen Punkt P'_0 gehen muß (vgl. Fig. 3b), so ist α_1 dem Winkel α'_1 konjugiert, welcher in unserer Bildperiodengleichung (1a) auftritt, da wir bei deren Herleitung für den in der optischen Achse beliebig anzunehmenden Punkt P'_0 speziell den hinteren aplanatischen Punkt wählten. Hierdurch erhalten wir mittels der Sinusbedingung $\sin \alpha_1 = \frac{n' \cdot \sin \alpha'_1 \cdot \beta}{n}$ eine Beziehung zwischen unserer Bildperiode und dem kollinearen Abbild der Weiselschen Objektperiode.

Einsetzen der Werte von λ , $\frac{z}{z'}$ und $\sin \alpha_1$ in die Gleichung (2a) ergibt:

$$\mathcal{A}'_{\text{Weisel}} = \frac{z'}{z' \cdot \sin^2 \alpha'_1 - 1}, \quad (2b)$$

$$2 \cdot \lambda \cdot \lambda' - 1$$

wo der Index „Weisel“ andeuten soll, daß \mathcal{A}' die Abbildung der Weiselschen Objektperiode darstellt.

Um den Zusammenhang der Gleichung (2b) mit unserer Bildperiodengleichung (1a) besser übersehen zu können, setzen wir in Gleichung (1a):

$$1 - \cos \alpha'_1 = \frac{\sin^2 \alpha'_1}{2},$$

indem wir in der Gleichung $1 - \cos \alpha'_1 = 2 \sin^2 \left(\frac{\alpha'_1}{2} \right)$ den Sinus mit dem Bogen vertauschen und dann mit Rücksicht auf spätere Umformungen für $\frac{\alpha_1'^2}{2}$ formal $\frac{\sin^2 \alpha'_1}{2}$ schreiben¹⁾. (Der Fehler, den wir dabei in $(1 - \cos \alpha'_1)$ begehen, beträgt bei dem größten in unserem

¹⁾ Oder indem wir in der Gleichung $1 - \cos \alpha'_1 = 1 - \sqrt{1 - \sin^2 \alpha'_1}$ bei Entwicklung der Wurzel die höheren Potenzen von $\sin^2 \alpha'_1$ gegen diese Größe selbst vernachlässigen.

Fälle praktisch vorkommenden Winkel α'_1 von etwa 2° noch nicht 0,5 Promille.) Wir erhalten so die Gleichung:

$$\mathcal{A}' = \frac{l'_0}{\frac{l'_0 \sin^2 \alpha'_1}{2 \cdot \kappa \cdot \lambda'} - 1} \quad (1b)$$

Ein Vergleich dieser Gleichung (1b) mit der Gleichung:

$$\mathcal{A}'_{\text{Weisel}} = \frac{z'}{\frac{z' \sin^2 \alpha'_1}{2 \cdot \kappa \cdot \lambda'} - 1} \quad (2b)$$

zeigt, daß beide formal übereinstimmen und für äußerst kleinen Winkel α'_1 und dementsprechend für sehr kleinen Beugungswinkel α_1 ineinander übergehen, da dann die Differenz zwischen l'_0 und z' verschwindend klein wird. Für den Fall grober Gitter ist also unsere auf Grund der Abbeschen Theorie ermittelte inkonstante (vergleiche Gleichung 1b) Bildperiode nichts anderes als die kollineare Abbildung der von H. Weisel gefundenen konstanten Objektperiode $\frac{2d^2}{\lambda}$.

Da nun aber durch unsere Gleichung (1b) nach der Art ihrer Herleitung der Größe des Beugungswinkels α_1 des ersten Beugungsbüschels keine Grenze gesetzt wird und andererseits die Differenz zwischen l'_0 und z' für die normalen Beobachtungsbedingungen im Mikroskop auch für große Winkel α_1 so klein ist, daß auch in den ungünstigsten, praktisch vorkommenden Fällen $\mathcal{A}' = \mathcal{A}'_{\text{Weisel}}$ gesetzt werden darf, so stellt unsere Bildperiode auch dann noch die kollineare Abbildung einer nach dem Weiselschen Gesetz berechneten Objektperiode $\frac{2d^2}{\lambda}$ dar. Ob jedoch auch bei feinen Gittern eine Objektperiode in dieser Größe wirklich im Objektraum vorhanden ist, ob also der Gültigkeitsbereich der Weiselschen Formel, die doch nur unter Beschränkung auf kleine Beugungswinkel abgeleitet ist, sich auch auf sehr feine Gitter erstreckt, läßt sich hieraus nicht schließen. Es liegen im Gegenteil Gründe für die Vermutung vor, daß die Periodenformel H. Weisels nur den Grenzfall einer allgemeineren bildet und die nach H. Weisel berechnete Periode für große Winkel α_1 von der wirklich vorhandenen merklich abweicht. Es sollen in dieser Richtung noch Versuche unternommen werden, deren Ergebnis die Möglichkeit zur Beantwortung der interessanten Frage geben würde, ob sich die durch das Gitter im Objektraum hervorgerufenen Interferenzerscheinungen in einfacher Weise geometrisch-optisch (natürlich unter Berücksichtigung der Bildfehler des Objektivs) in den Bildraum

projizieren, oder ob, wie vermutet werden darf, die Gitterabbildung nach wesentlich komplizierteren Gesetzen erfolgt.

Wir wollen jetzt zeigen, welche Stellen unseres Interferenzbildes den von H. Weisel gefundenen Streifensystemen entsprechen. Lassen wir der Einfachheit halber in dem stark schematischen Bilde, an dem wir uns den Aufbau des Gitterbildes klar machten, die infolge von Abbildungsfehlern des Objektivs gewölbten Grenzflächen in achsen-senkrechte „Grenzebenen“ übergehen und bilden das so gewonnene Bild durch unser Objektiv kollinear in den Objektraum ab, so wird ein die optische Achse und die drei punktförmigen Beugungsbilder der Lichtquelle enthaltender Schnitt schematisch etwa das Aussehen der Fig. 4a haben [Lichtgewebe nach K. Strehl¹⁾]. Die durch die

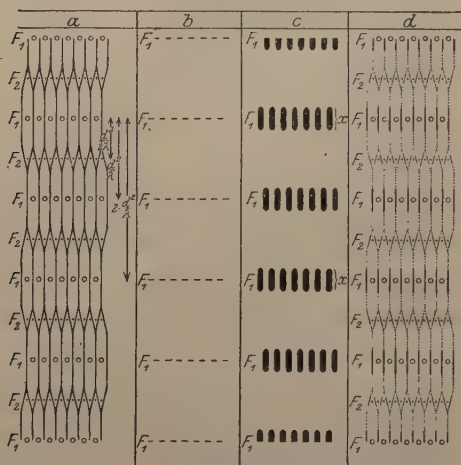


Fig. 4.

kleinen Kreise bezeichneten Stellen in der Mitte der hellen Linienstücke sind die hellsten Stellen des Bildes und gehören gitterparallelen Ebenen F_1 an, die sich mit der Weiselschen Halperiode d^2/λ wiederholen. Der Fig. 4a stellen wir einen analog orientierten Schnitt durch die der Halperiode d^2/λ entsprechenden Streifensysteme H. Weisels gegenüber (Fig. 4b). Der Wechsel zwischen Hell und Dunkel in den Streifensystemen und die seitliche Verschiebung je zweier aufeinanderfolgender Systeme geht aus der Figur hervor. Bedenken wir nun, daß auch bei H. Weisel die Streifensysteme in Richtung der Streifenebenen normal natürlich eine gewisse Einstelltiefe besitzen, die in Fig. 4c durch die Größe x angedeutet sein soll, bedenken wir ferner, daß bei den Beobachtungen Weisels wegen der großen Gitterkonstanten eine erhebliche Anzahl von Beugungsbüschelein zum Bilde beitragen, deren komplizierte gegenseitige Interferenz den Übergang zwischen benachbarten Hauptstreifensystemen der Halperiode d^2/λ nicht mehr so einfach erfolgen läßt wie in unserem Falle, in dem nur das nullte und die beiden ersten Maxima vorhanden sind

¹⁾ Die dunklen Linien und die hellen Streifen der Figur sind etwa als gleich breit anzunehmen.

(vgl. Fig. 4a), sondern ihn derart modifiziert, daß im Raum zwischen benachbarten Hauptsystemen noch die übrigen, gesetzmäßig angeordneten, von H. Weisel berechneten und beobachteten Streifensysteme hervortreten, so wird klar, daß die F_1 -Ebenen in den Fig. 4b und 4c unseren Ebenen F_1 der Fig. 4a entsprechen; auch hinsichtlich der seitlichen Versetzung besteht Übereinstimmung. Verzeichnen wir jetzt noch die von H. Weisel mit F_2 bezeichneten Ebenen mit verdoppelter Streifenzahl, welche in der Mitte zwischen zwei benachbarten F_1 -Ebenen liegen [Fig. 4d¹⁾], so finden wir auch in unserem schematischen Bild 4a im Abstand $d^2/2\lambda$ von den F_1 -Ebenen Streifensysteme F_2 mit der halben Streifenbreite der Hauptsysteme und mit richtiger Lage von Hell und Dunkel relativ zu den Streifen der F_1 -Ebenen. Diese F_2 -Streifensysteme H. Weisels, deren helle Stellen in der Fig. 4a durch Punkte angedeutet sind, entsprechen also unseren Grenzflächen des Bildraumes.

Diskussion der Gleichung für die bildseitige Periode. Wir untersuchen jetzt, von welchen Faktoren die Größe unserer Bildperiode abhängig ist und betrachten zu diesem Zwecke z. B. die erste, rechts von P'_0 gelegene Periode (Fig. 3a), indem wir in Gleichung (1) für α den Wert $+1$ einsetzen. Ersetzen wir außerdem noch $(1 - \cos \alpha'_1)$ durch den Wert $\frac{\sin^2 \alpha'_1}{2}$, was, wie wir sahen, für die praktisch vorkommenden nur kleinen Werte des Winkels α'_1 stets erlaubt ist, so erhalten wir:

$$\Delta' = \frac{l'_0 - \frac{\lambda'}{2}}{\frac{l'_0 \sin^2 \alpha'_1}{2 \lambda'} - 1}. \quad (1c)$$

Setzen wir diese Gleichung mit Hilfe der Sinusbedingung in Beziehung zum Gitter und zum Objektiv (der Einfachheit halber seien die Brechungsindizes von Objekt- und Bildraum als gleich angenommen), so erhalten wir die Gleichung:

$$\Delta' = \frac{l'_0 - \frac{\lambda'}{2}}{\frac{l'_0 \sin^2 \alpha'_1}{2 \cdot \beta^2 \cdot \lambda'} - 1}$$

¹⁾ In der Fig. 4d sind die Mitten der hellen Streifen durch Kreise bzw. Punkte, die Mitten der dunklen Streifen durch die ausgezogenen Striche bezeichnet; durch die punktierten Linien ist der Übergang der dunklen Linien ergänzt, so wie er der Fig. 4a entspricht.

oder, falls wir noch $\sin \alpha_1 = \frac{\lambda}{d}$ setzen:

$$\mathcal{A}' = \frac{l'_0 - \frac{\lambda'}{2}}{\frac{l'_0 \cdot \lambda'}{2 \cdot \beta^2 \cdot d^2} - 1}. \quad (1d)$$

Da \mathcal{A}' für die betrachtete Periode positiv zu rechnen ist, ist $\frac{l'_0 \cdot \lambda'}{2 \cdot \beta^2 \cdot d^2} > 1$. Wächst also d , d. h. nehmen wir ein gröberes Gitter, so nimmt auch \mathcal{A}' zu (vgl. H. Weisel).

Lassen wir β , die Lateralvergrößerung in den Ebenen des applanatischen Punktepaares, zunehmen, d. h. verwenden wir ein stärkeres Objektiv, so wächst \mathcal{A}' ebenfalls.

Zur Untersuchung des Einflusses der benutzten Wellenlänge auf die Größe von \mathcal{A}' erweitern wir in (1d) die rechte Seite mit $2 \beta^2 d^2$ und bilden dann $\frac{\partial \mathcal{A}'}{\partial \lambda'}$. Es ergibt sich:

$$\frac{\partial \mathcal{A}'}{\partial \lambda'} = \frac{2 \beta^2 \cdot d^2 (\beta \cdot d + l'_0) (\beta \cdot d - l'_0)}{(l'_0 \lambda' - 2 \beta^2 d^2)^2},$$

d. h. mit zunehmender Wellenlänge nimmt die Periode \mathcal{A}' , da $\frac{\partial \mathcal{A}'}{\partial \lambda'}$ praktisch immer negativ ist, ab [vgl. H. Weisel¹⁾].

Da unsere Bildperiode (auch für große Winkel α_1) in der Abbildung einer nach der Weiselschen Formel $\frac{2 d^2}{\lambda}$ berechneten konstanten Objektperiode besteht, so muß sie mit größer werdender Entfernung vom Objektiv wegen der wachsenden Tiefenvergrößerung zunehmen²⁾.

Experimentelle Prüfung der Gleichung für die bildseitige Periode. Die Formel (1b) wurde subjektiv mit dem Hilfsmikroskop und auch objektiv an zahlreichen photographischen Aufnahmen geprüft und qualitativ vollkommen bestätigt gefunden.

Quantitativ wurde sie untersucht durch experimentelle Nachprüfung des in ihr enthaltenen, oben abgeleiteten Resultates, daß unsere inkonstante Bildperiode stets mit großer Annäherung als die kollineare

¹⁾ Es ist dabei $\beta = \text{const}$, d. h. ein chromatisch ideal korrigiertes Objektiv vorausgesetzt.

²⁾ In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß mit zunehmendem Abstand vom Objektiv wegen der Zunahme der Lateralvergrößerung auch die Streifenbreite des Interferenzbildes wächst; es ist dies in den schematischen Figuren 2a und 2b und in den photographischen Aufnahmen 1 bis 3 zu erkennen.

Abbildung einer konstanten, nach dem Weiselschen Gesetz berechneten Objektperiode $\frac{2d^2}{\lambda}$ aufgefaßt werden kann; diese Prüfung wurde in der folgenden Weise vorgenommen:

Das auf einem Reiter montierte Hilfsmikroskop wurde durch Verschieben auf der optischen Bank auf die Reihe der Scheitelpunkte der Grenzflächen eingestellt; die Einstellung bot erhebliche Schwierigkeiten, einmal, weil die Scheitel der Grenzflächen, wie aus den Photographien 1 bis 3 ersichtlich ist, an sich nicht wohldefinierte Punkte sind, sodann, weil bei der geringen Beleuchtungsapertur und der homogenen Beleuchtung die Helligkeit der Erscheinung nur gering ist, und endlich, weil die Grenzflächen von einer besten Stelle ab nach beiden Seiten hin allmählich immer verwaschener werden, um schließlich ganz zu verschwinden. Die Einstellungen des Mikroskops mittels eines Nonius abzulesen, verbot sich deswegen, weil zu den erwähnten Schwierigkeiten die hinzutraten, daß bei abwechselnder Einstellung des Mikroskops und darauffolgender Ablesung dauernd die Akkommodation gewechselt werden mußte und außerdem

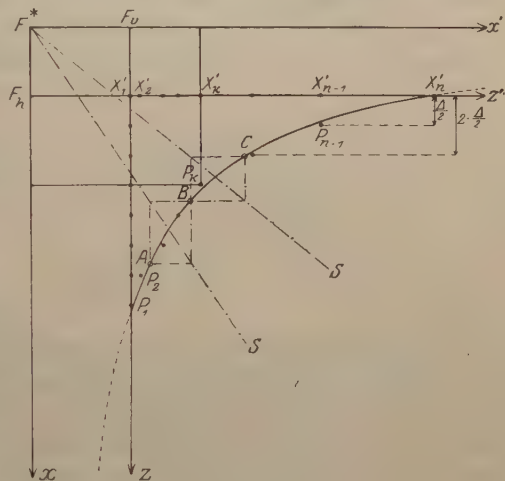


Fig. 5.

wegen der zur Ablesung des Nonius notwendigen Beleuchtung das Auge des Beobachters mit fortwährend wechselnder Intensität beansprucht wurde. Aus diesen Gründen erwies es sich als am zweckmäßigsten, die jedesmalige Stellung des Reiters auf einem auf die optische Wange aufgeklebten Streifen Millimeterpapiers mit einer spitzen Nadel anzureißen. Trotz der subjektiv gering erscheinenden Einstellungssicherheit zeigte eine zweite zur Kontrolle vorgenommene Meßreihe, bei der das Mikroskop im entgegengesetzten Sinne verschoben wurde, nur sehr geringe Abweichungen gegen die erste Meßreihe, selbst für die an ihren Enden liegenden unsichersten Einstellungen.

In der schematischen Fig. 5 sei die als arithmetisches Mittel aus den beiden Meßreihen erhaltene Bildpunktreihe $X'_1 X'_2 \dots X'_n$ in

natürlichem Maßstabe eingetragen. Ob dieser Bildpunktreihe eine in konstanten Schritten $\Delta 2$ fortschreitende Objektpunktreihe entspricht, kann in der Weise ermittelt werden, daß wir den Abszissenendpunkten $X'_n X'_{n-1} \dots X'_k \dots X'_1$ eine stets um die gleiche, in beliebiger Größe zu zeichnende Strecke $\Delta 2$ zunehmende Ordinatenreihe $z_n z_{n-1} \dots z_k \dots z_1$ zuordnen und prüfen, ob die Ordinatenendpunkte einer gleichseitigen Hyperbel angehören (Erklärung siehe weiter unten); dem Punkte X'_n , der dem am weitesten vom Objektiv entfernten Bildpunkt (Fig. 5 a) entspricht, geben wir die Ordinate Null. Wir gelangen so zu den Punkten $P_n P_{n-1} \dots P_k \dots P_1$. Denken wir uns in der Fig. 5 a, in der $X_1 X_2 \dots X_n$ die in gleichen Intervallen $\Delta 2$ fortschreitenden Bilder der Punkte $X'_1 X'_2 \dots X'_n$ sind, die Strecken $F_h X'_1$ und $F_v X_n$ auf irgend eine Weise bestimmt (die erstere in natürlichem Maßstabe, die letztere in gleichem Maßstabe wie die Strecke $\Delta 2$ der Fig. 5) und zu den Abszissen bzw. Ordinaten der Punkte P_k der Fig. 5 addiert, so entspricht das einer

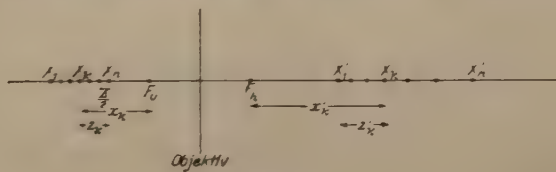


Fig. 5 a.

Parallelverschiebung der Koordinatenachsen z' bzw. z um die Strecken $F_h X'_1$ bzw. $F_v X_n$. Die neuen Achsen seien x' und x , der neue Ursprung F^* . Die Ordinaten x_k der Punkte P_k in bezug auf das neue System entsprechen der Größe x , ihre Abszissen x'_k der Größe x' , in der eine kollineare Abbildung charakterisierenden Gleichung:

$$x \cdot x' = f^{*2} = \text{const.}$$

Dabei sind die Abszissen in natürlicher Größe, die Ordinaten in unbekanntem Maßstabe dargestellt. Wenn wir zeigen, daß das Produkt $x \cdot x'$ für die Punkte P_k eine Konstante ist, dann ist damit bewiesen, daß unsere gemessene Bildpunktreihe als kollineares Abbild einer konstanten Objektperiode aufgefaßt werden kann. Wir führen diesen Nachweis indirekt, d. h. wir setzen voraus, daß für die Punkte P_k das Produkt $x \cdot x' = \text{const}$ ist; die Punkte P_k müssen dann gemäß dieser Gleichung (abgesehen von den Meßfehlern) auf einer gleichseitigen Hyperbel liegen, deren Asymptoten die x - und die x' -Achse sind. Um den noch unbekannten Koordinatenanfangspunkt F^* zu finden, legen wir durch die Punktreihe $P_1 P_2 \dots P_k \dots P_n$ einen stetigen Kurvenzug unter Ausgleichung der Meßfehler und konstruieren nach

einer bekannten, aus der Fig. 5 ersichtlichen Methode, aus einer Anzahl von Punkttupeln A, B, C der als gleichseitige Hyperbel vorausgesetzten Kurve, den Asymptotenschnittpunkt F^* . In der Tat schnitten sich sämtliche Strahlen S in den vier untersuchten Fällen nahezu in einem Punkte; die geringen Abweichungen erklären sich durch Zeichenfehler. Damit war es sehr wahrscheinlich gemacht, daß sich die Punkte P_k wirklich ohne systematische Abweichung um eine gleichseitige Hyperbel gruppieren. Um deren Asymptotenschnittpunkt möglichst genau zu bestimmen, wurden die Koordinaten x_k und x'_k der gemessenen Punkte P_k in bezug auf den am besten erscheinenden Vereinigungspunkt sämtlicher Strahlen S bestimmt und das Produkt

$x_k \cdot x'_k$ als Funktion der in gleichen Schritten fortschreitenden Größe x_k aufgetragen. In den vier untersuchten Fällen lagen die Endpunkte der Ordinaten $(x_k \cdot x'_k)$ noch nicht auf einer zur x -Achse parallelen Geraden, wie es für $x_k \cdot x'_k = \text{const}$ (abgesehen von der durch Meßfehler hervorgerufenen Streuung) hätte sein müssen. Die an der Lage des Ursprungs F^* noch anzubringende kleine Korrektur wurde nach einem einfachen Verfahren in systematischer Weise ermittelt. Die Endergebnisse

sind in Fig. 6 (a bis d) wiedergegeben; die Ordinatenendpunkte zeigen eine — bei der großen Messungsunsicherheit überraschend geringe — Streuung, lassen jedoch keinerlei Gang erkennen. Die mittleren Abweichungen der Größen $(x_k \cdot x'_k)$ von ihrem Mittelwerte M betragen nur etwa 1 bis 2 Prom., d. h. die gemessenen Punkte ordnen sich äußerst genau der gefundenen gleichseitigen Hyperbel ein, welche sich jetzt leicht konstruieren läßt. In Fig. 7 (a bis d) sind die Hyperbeln für die vier Fälle wiedergegeben und die gemessenen Punkte eingezeichnet.

Wir haben bisher nur gezeigt, daß unsere Bildperiode in der Tat die Abbildung einer konstanten Objektperiode ist, haben aber noch nachzuweisen, daß es sich um die Weiselsche Periode $2d^2/\lambda$ handelt.

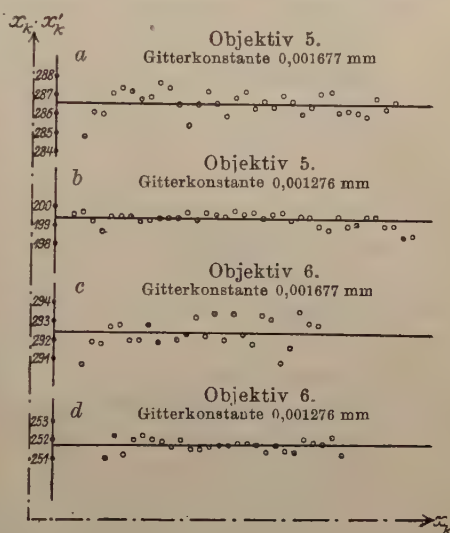


Fig. 6.

In der Fig. 5 möge die Strecke $\Delta/2$ in der Einheit des x' -Maßstabes (diese beträgt 1 cm, da die x' in natürlicher Größe aufgetragen sind) n -mal enthalten sein. Messen wir also die Ordinaten x_n ebenfalls in Zentimetern, so erhalten wir die Anzahl der in den Ordinaten enthaltenen Halperioden $\Delta/2$ zu $(x_n \cdot n \cdot \Delta/2)$ (die Maßzahl x_n und die Größe n sind dabei unbenannte Zahlen). Diese Größe entspricht

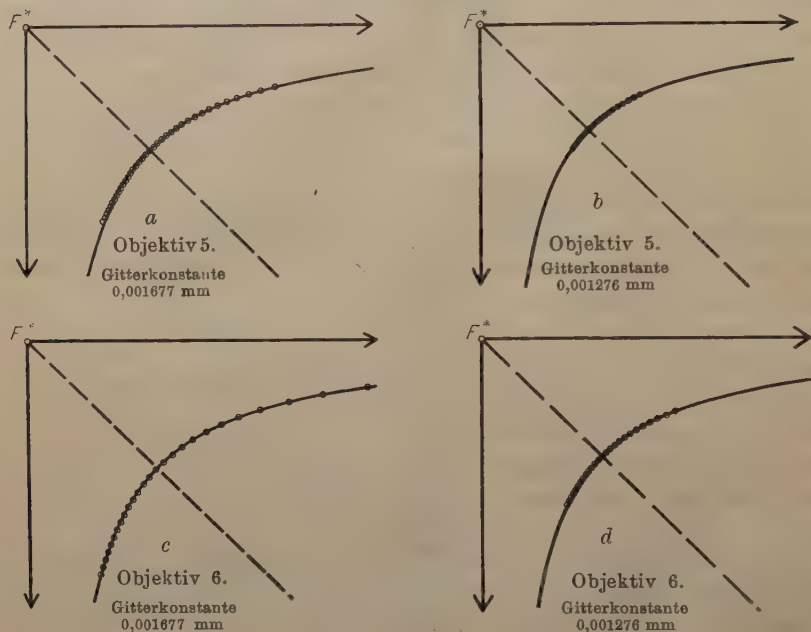


Fig. 7.

jetzt der in Einheiten $\Delta/2$ ausgedrückten Größe x in der Gleichung: $x \cdot x' = f^{*2} = \text{const.}$ Bilden wir also $(n \cdot \Delta/2 \cdot x_n) \cdot x'_n$, so ist dieses Produkt

$$n \cdot \Delta/2 (x_n \cdot x'_n) = f^{*2}$$

zu setzen; wir substituieren für $(x_n \cdot x'_n)$ den oben ermittelten Mittelwert M und für $\Delta/2$ den Weiselschen Wert d^2/λ und erhalten:

$$f^{*2} \lambda = n \cdot M \cdot d^2.$$

Ist nun unsere Bildperiode wirklich die kollineare Abbildung der Weiselschen Objektperiode, so muß, wenn wir eine analoge Gleichung

$$f^{*2} \cdot \lambda = n_1 \cdot M_1 \cdot d_1^2$$

für das gleiche Objektiv, aber ein Gitter mit anderer Gitterkonstante bilden und die rechten Seiten der beiden Gleichungen ausrechnen, der gleiche Wert $f^{*2} \cdot \lambda = C$ resultieren. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse für die vier untersuchten Fälle.

Objektiv 5		Objektiv 6	
$n = 2$	$n_1 = 5$	$n = 1$	$n_1 = 2$
$M = 287,58 \text{ cm}$	$M_1 = 199,41 \text{ cm}$	$M = 292,37 \text{ cm}$	$M_1 = 251,69 \text{ cm}$
$d = 0,001677 \text{ mm}$	$d_1 = 0,001276 \text{ mm}$	$d = 0,001677 \text{ mm}$	$d_1 = 0,001276 \text{ mm}$
$C = f_5^{*2} \cdot \lambda$ $= 0,01619 \text{ mm}^3$	$C_1 = f_5^{*2} \cdot \lambda$ $= 0,01623 \text{ mm}^3$	$C = f_6^{*2} \cdot \lambda$ $= 0,008223 \text{ mm}^3$	$C_1 = f_6^{*2} \cdot \lambda$ $= 0,008196 \text{ mm}^3$
$C_{5 \text{ Mittel}} = 0,01621 \text{ mm}^3$		$C_{6 \text{ Mittel}} = 0,008209 \text{ mm}^3$	
berechnet $f_5^* = 5,53 \pm 0,04 \text{ mm}$ ($\lambda = 530 \mu\mu$)		berechnet $f_6^* = 3,93 \pm 0,04 \text{ mm}$ ($\lambda = 530 \mu\mu$)	
gemessen $f_5 = 5,49 \pm 0,05 \text{ mm}$		gemessen $f_6 = 3,86 \pm 0,05 \text{ mm}$	

Für das Objektiv 5 beträgt die Abweichung zwischen C und C_1 nur etwa $\frac{1}{4}$ Proz. des Mittelwertes $C_{5 \text{ Mittel}}$, für das Objektiv 6 etwa $\frac{1}{3}$ Proz. des Mittelwertes $C_{6 \text{ Mittel}}$. Die Meßergebnisse bestätigen also die theoretisch gefolgerte Tatsache, daß die beobachtete Bildperiode die kollineare Abbildung der Weiselschen konstanten Objektperiode $2d^2/\lambda$ ist, in durchaus befriedigender Weise.

Das benutzte Filter ließ je einen Bereich im grünen und roten Teil des Spektrums durch, der rote Teil hatte nur geringe Intensität; die dem optischen Schwerpunkt des von dem Filter durchgelassenen Lichtes entsprechende Wellenlänge wurde nach Messung des Winkels δ_{Filter} , um den eine senkrecht zur optischen Achse geschnittene Quarzplatte von bekannter Dicke z die Polarisationssebene bei Einschaltung des Filters dreht, mit Hilfe eines graphischen Verfahrens bestimmt zu $\lambda = 530 \pm 3 \mu\mu$ ¹⁾; mit diesem Wert $\lambda = 530 \mu\mu$ ergaben sich aus der Gleichung $C_{\text{Mittel}} = f^{*2} \cdot \lambda$ für f_5^* und f_6^* die Werte $5,53 \pm 0,04 \text{ mm}$ und $3,93 \pm 0,04 \text{ mm}$.

Zum Vergleich mit diesen berechneten Werten f^* wurden die Brennweiten der beiden Objektive auf andere Weise experimentell bestimmt zu $f_5 = 5,49 \pm 0,05 \text{ mm}$ und $f_6 = 3,86 \pm 0,05 \text{ mm}$. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten Größen f^* und den gemessenen Brennweiten ist bei der großen Zahl der möglichen Fehlerquellen recht gut, die Abweichungen beider Größen voneinander betragen höchstens 1 bis 2 Proz. der Brennweite; die Fehlergrenzen greifen ineinander über.

Es sei jetzt noch eine andere, wenn auch prinzipiell von der oben entwickelten nicht verschiedene Art, die Bildperiodengleichung herzuleiten, kurz angedeutet.

Wir gehen wieder von den drei kohärenten leuchtenden Punkten der hinteren Brenn-„Fläche“ des Objektivs aus und betrachten einen

¹⁾ P. Drude, Lehrbuch der Optik, S. 401, Formel 30. Leipzig 1912.

Schnitt durch das Interferenzbild, der die optische Achse und die drei Punkte A , B , C enthält (Fig. 3a). Wir denken uns den mittleren Punkt B (nulltes Beugungsbild) in zwei zusammenfallende kohärente Erregungspunkte B_1 und B_2 von gleicher Intensität geteilt. Der geometrische Ort für die Punkte, in denen die Wellenzüge B_1 und A mit derselben (beliebig großen) Phasendifferenz interferieren, ist bekanntlich ein System von konfokalen Hyperbeln, deren Brennpunkte die Punkte B_1 und A sind¹⁾; ein dem vorigen kongruentes Hyperbelsystem mit den Brennpunkten B_2 und C erhalten wir, wenn wir die Wellenzüge B_2 und C mit derselben konstanten Phasendifferenz wie vorher interferieren lassen. Aus Symmetriegründen schneiden sich die beiden Hyperbelsysteme auf der optischen Achse in einer Punktreihe, die die gesuchte Bildperiode darstellt. Die Rechnung führt zu der gleichen Formel

$$\Delta' = \frac{l'_0 - \frac{x \cdot \lambda'}{2}}{\frac{l'_0 (1 - \cos \alpha'_1)}{x \cdot \lambda'} - 1}$$

wie bei der ersten Art der Herleitung.

Zusammenhang zwischen der Krümmung der Grenzflächen und den Bildfehlern des Objektivs. Nachdem im vorigen Größe und Entstehungsursache der beobachteten Bildperiode klargestellt worden ist, suchen wir nunmehr die Gestalt der gewölbten Grenzflächen und die Gründe für das Zustandekommen ihrer Wölbung auf. Wir haben gefunden, daß die Grenzflächen als Bilder der F_2 -Ebenen anzusehen sind; würden wir also auch außerhalb der optischen Achse die Gaußsche Abbildung voraussetzen, so würden die gewölbten Grenzflächen in Grenz-„Ebenen“ übergehen. Für die Abweichungen der Gestalt der Grenzflächen von Ebenen können wir demnach Abbildungsfehler des Objektivs verantwortlich machen. In dieser Anschauung, daß im Objektiv und nicht etwa im Objekt der Grund für die Wölbung der Grenzflächen zu suchen ist, werden wir dadurch bestärkt, daß sich ein Einfluß einer Variation der Gitterkonstanten (unter Konstanthaltung aller übrigen Verhältnisse) auf die Form der Grenzkurven beim Vergleich einer größeren Anzahl entsprechender photographischer Aufnahmen nicht erkennen ließ. Auch ein Einfluß der Wellenlänge des benutzten Lichtes ließ sich an Hand von vergleichbaren Aufnahmen nicht nachweisen; wenn ein solcher auch infolge der chromatischen Variationen der in Frage

¹⁾ Vgl. Winkelmanns Handbuch der Physik, VI, S. 910. Leipzig 1906.

kommenden Bildfehler vorhanden ist, ist er jedenfalls nur sehr gering. Der Abstand der Kurven vom Objektiv beeinflußt die Kurvenform in der Weise, daß ihre Krümmung bei Annäherung an das Objektiv stärker wird; in der Umgebung der der Objektebene konjugierten Bildfläche ist die Kurvenform annähernd konstant. Als wesentlich maßgebend für die Stärke der Kurvenkrümmung erwies sich dagegen die Wahl des Objektivs, und zwar nahm bei den untersuchten Objektiven die Krümmung der Kurven mit abnehmender Objektivbrennweite zu. Wir haben bisher der Einfachheit halber davon abgesehen, daß die Grenzflächen nicht genaue Rotationsflächen um die optische Achse sind; aber schon beim subjektiven Betrachten des Interferenzbildes mit dem Okular kann man sich in geeigneten Fällen davon überzeugen, daß die Grenzkurven keine Kreise sind, sondern schwach ellipsenartige Form haben, wobei die beiden Hauptachsen parallel bzw. senkrecht zu den Gitterlinien orientiert sind. Fig. 8, die die Ausmessung einer solchen Kurve mit dem Hilfsmikroskop wiedergibt, zeigt deutlich ihre ellipsenartige Form; das Verhältnis der beiden Hauptachsen beträgt in diesem Fall etwa 1,17; von der Zuverlässigkeit der Messung gibt die Genauigkeit, mit der sich die gemessenen Punkte einem stetigen Kurvenzuge einordnen, eine Anschauung. Der Mangel an vollständiger Symmetrie der Kurve erklärt sich durch einen Fehler in der Justierung der Apparatur. Die photographischen Aufnahmen (4 und 5) am Schluß stellen ebenfalls senkrecht zur optischen Achse gelegte Schnitte durch die Grenzflächen dar, und zwar sind sie Vergrößerungen von Originalaufnahmen. In den Originalen selbst waren die Grenzkurven nur äußerst schwach sichtbar, und erst beim Vergrößern gelang es unter erheblichen Schwierigkeiten, sie bei geeigneter Beleuchtungsweise und etwas unscharfer Einstellung des vergrößernden Systems deutlich hervortreten zu lassen. Die dunklen Kurven auf den Photographien entsprechen den Grenzkurven, in den hellen Kurven bleiben die Gitterlinien wegen der unscharfen Einstellung des Projektionsobjektivs unsichtbar; die Photographien lassen ebenfalls die Elliptizität der Grenzkurven ausgezeichnet erkennen. Die Grenzflächen sind also Flächen mit zwei senkrecht aufeinander stehenden, die optische Achse enthaltenden Symmetrieebenen, deren eine parallel zu den Gitterlinien, deren andere senkrecht zu ihnen verläuft. Der Vergleich von zwei diesen beiden Symmetrieebenen entsprechenden Aufnahmen bestätigte dieses

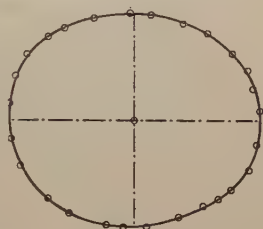


Fig. 8.

Resultat an allen zur Verfügung stehenden Plattenpaaren; die parabelartigen Grenzkurven erwiesen sich nämlich für die beiden Fälle als verschieden stark gekrümmt.

Dieser experimentelle Befund macht es wahrscheinlich, daß zwischen der festgestellten typischen Form der Grenzflächen einerseits und der Bildfeldwölbung und dem Astigmatismus des Objektivs andererseits ein Zusammenhang besteht. Diese Vermutung erhält eine weitere Stütze durch die Tatsache, daß wir für das Mikroskopobjektiv aplanatische [oder zum mindesten isoplanatische¹⁾] Korrektur voraussetzen dürfen, so daß demgemäß — wenigstens in der Umgebung der der Objektebene konjugierten Bildfläche — von den Bildfehlern des Objektivs als verantwortlich für die Entstehung der charakteristischen Form der Grenzflächen nur die Bildfeldwölbung und der Astigmatismus übrigbleiben.

Es gelingt in der Tat, wie im folgenden gezeigt werden soll, mit Hilfe der schon oben benutzten Abbeschen Theorie der sekundären Abbildung, einen einfachen Zusammenhang zwischen diesen Bildfehlern und unseren Grenzflächen nachzuweisen. Der Allgemeinheit wegen setzen wir — wie das beim Mikroskopobjektiv praktisch stets der Fall ist — die fokale Bildfläche als mit Astigmatismus behaftet voraus; in Figur 9 seien F_t bzw. F_f Schnitte durch die tangential- bzw. sagittale fokale Bildfläche des Objektivs. Statt der früher betrachteten nur drei kohärenten Erregungspunkte müssen wir in diesem Fall sowohl auf der tangentialen wie auf der sagittalen Bildfläche je drei Beugungsbilder der punktförmigen, unendlich entfernten Lichtquelle, A, B, C bzw. A_1, B_1, C_1 annehmen, die wir für die Abbildung im Tangential- bzw. Sagittalschnitt als kohärente punktförmige Erregungszentren auffassen können²⁾. Dabei fallen B und B_1 im gemeinsamen Scheitel der beiden astigmatischen Bildflächen zusammen; alle nach beliebigen Punkten P' der optischen Achse (beispielsweise nach dem hinteren aplanatischen Punkt) zielende, mit der optischen Achse den Winkel α' bildende Strahlen geben durch die Punkte A und A_1 bzw. C und C_1 [vgl. die Anmerkung²⁾].

Wir betrachten zunächst den Tangentialschnitt (Fig. 10). Als geometrischen Ort für die Punkte, in denen die beiden kohärenten Kreiswellen A und C mit der Phasendifferenz $n \cdot 2\pi$ ($n = 0, 1, 2 \dots$)

¹⁾ A. Gleichen, Über isoplanatische Korrektur. Zentralztg. f. Opt. und Mech. 1920, S. 380.

²⁾ Streng genommen erhalten wir natürlich in A und A_1 bzw. C und C_1 kleine astigmatische Bildlinien; von den für unsere Betrachtungen in Frage kommenden, durch diesen Umstand hervorgerufenen Variationen der Lage der Punkte A und A_1 bzw. C und C_1 dürfen wir jedoch abstrahieren.

zusammentreffen, erhalten wir wie oben ein System konfokaler Hyperbeln mit den Brennpunkten A und C . In einem bestimmten Moment herrscht an den durch Punkte angedeuteten Stellen, welche auf orthogonalen Trajektorien des Hyperbelsystems, also auf einem System konfokaler Ellipsen mit den Brennpunkten A und C liegen, maximale Erregung. Gehen wir auf einer der Ellipsen von einem solchen Punkte maximaler Erregung zum benachbarten über, so geht die Erregung zwischen diesen beiden Maximalstellen stetig durch das Minimum Null hindurch. Wir sehen von diesen periodischen Schwankungen der Erregung längs der Ellipsen ab und denken uns die Ellipsen als stetig mit Erregungsmaximis erfüllt; in diesem Sinne

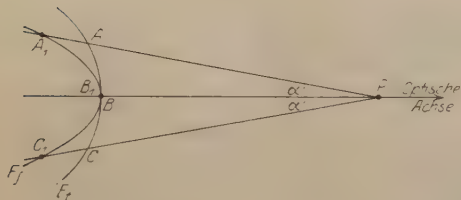


Fig. 9.

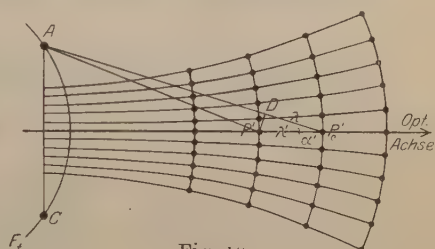


Fig. 10.

dürfen wir dann die Ellipsen als Schnitte durch Wellenflächen auffassen und von einer elliptischen Welle sprechen¹⁾. Die „Wellenlänge“ dieser fingierten elliptischen Welle ist $P'P'_0 = \lambda'$. Aus der

Figur folgt $\lambda' = \frac{\lambda}{\cos \alpha'}$, wo $\lambda = AP'_0 - AP' = P'_0D$ die Wellen-

länge der Kreiswelle A bedeutet. Der so erhaltenen elliptischen Welle $EEE_0EE\dots$ (Fig. 11) überlagern wir die von B ausgehende Kreiswelle; in dem gleichen Moment, den wir oben betrachteten, möge das konzentrische Kreissystem $KKK_0KK\dots$ die Stellen maximaler Erregung der Kreiswelle B bezeichnen, und zwar gehe einer der Kreise, K_0 , dessen Radius $BP'_0 = z_0$ ist, durch den gleichen Punkt P'_0 der optischen Achse (etwa den aplanatischen Punkt) wie die Ellipse E_0 . Den Scheitelkrümmungsmittelpunkt M_0 der durch P'_0 gehenden Ellipse E_0 erhalten wir als Schnittpunkt des auf AP'_0 im Punkte A errichteten Lotes mit der optischen Achse²⁾; sein

¹⁾ Die wirklich vorhandenen Stellen maximaler Erregung können wir als kleine Elemente dieser Wellenflächen betrachten.

²⁾ Denn es ist bekanntlich der Scheitelkrümmungsradius für den Scheitel der kleinen Achse einer Ellipse $r_0 = \frac{a^2}{b}$ (a ist also mittlere Proportionale zu r_0

Radius ist $M_0 P'_0 = r_0$. Wir beschränken uns auf die Betrachtung der Nähe der optischen Achse und approximieren den Kreis K_0 bzw. die Ellipse E_0 durch Parabeln P_0 bzw. P_1 mit den Scheitelkrümmungsradien z_0 bzw. r_0 , was wegen der eingeführten Beschränkung gestattet ist. In Fig. 12 seien P_0 und P_1 diese beide Parabeln; eine in dem beliebigen kleinen Abstände y zur optischen Achse $P'_0 z$ gezogene Parallele pp schneidet die Parabeln P_0 bzw. P_1 in G_0 bzw. G_1 . Es ist

$$G G_0 = \frac{y^2}{2} \cdot \frac{1}{z_0}$$

und analog:

$$G G_1 = \frac{y^2}{2} \cdot \frac{1}{r_0}.$$

Wir suchen den geometrischen Ort für die Stellen auf, in denen sich die beiden Wellensysteme $EE E_0 EE \dots$ und $KK K_0 KK \dots$ in

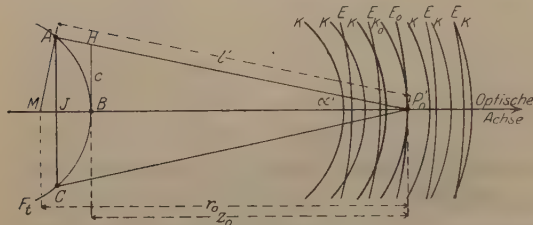


Fig. 11.

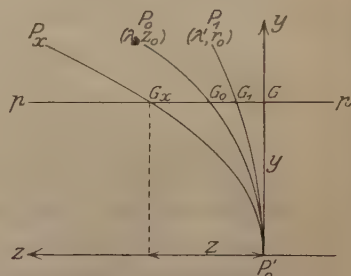


Fig. 12.

gleicher Phase befinden; die gesuchte Kurve P_x , die durch den Punkt P'_0 , in dem sich die beiden Wellensysteme in der Phase Null befinden, gehen muß, schneide die Gerade pp im Punkte G_x , dessen Lage eindeutig bestimmt ist durch die Bedingungen

$$G_0 G_x = k \cdot \lambda$$

$$G_1 G_x = k \cdot \lambda',$$

wo k eine bestimmte reelle Zahl ist. Wir erhalten somit aus Fig. 12 die Gleichungen

$$z - \frac{y^2}{2} \cdot \frac{1}{r_0} = k \cdot \lambda' = \frac{k \cdot \lambda}{\cos \alpha'}$$

und

$$z - \frac{y^2}{2} \cdot \frac{1}{z_0} = k \cdot \lambda,$$

und b); in der Fig. 11 ist JP'_0 die halbe kleine Achse b der Ellipse, die Entfernung l' des Brennpunktes A der Ellipse vom Scheitelpunkte P'_0 entspricht der halben großen Achse a .

aus deren Kombination sich nach Elimination von $k \cdot \lambda$ für z der Wert ergibt:

$$z = \frac{y^2}{2} \left\{ \frac{1 - \cos \alpha'}{z_0 - r_0} \right\}^1. \quad (3)$$

Die durch die letzte Gleichung dargestellte Parabel approximiert die gesuchte Kurve P_x , in deren Punkten die beiden gegebenen Wellensysteme sich in gleicher Phase befinden. Fassen wir jetzt nicht wie bisher einen bestimmten Moment ins Auge, sondern integrieren über einen größeren Zeitraum, so ist P_x nichts anderes als der geometrische Ort der Stellen maximaler Erregung für die drei wirklich vorhandenen Kreiswellen A, B, C , d. h. P_x entspricht einer im Tangentialschnitt zwischen zwei benachbarten Grenzkurven liegenden, mit den letzteren kongruenten Kurve, welche einen Schnitt durch das Bild einer F_1 -Ebene repräsentiert. Der Klammerausdruck in Gleichung (3) stellt die Scheitelkrümmung $1/r_t$ der Kurve P_x bzw. einer im Tangentialschnitt gelegenen Grenzkurve dar.

Um die Bedeutung der Gleichung

$$\frac{1}{r_t} = \frac{1 - \cos \alpha'}{z_0 - r_0}$$

übersehen zu können, beschränken wir uns auch in der fokalen Bildfläche auf die unmittelbare Nachbarschaft der optischen Achse, d. h. den Seidelschen Abbildungsraum. Wir lassen also den Punkt A (und analog C) auf der tangentialen Bildfläche nach dem Punkte B hin konvergieren und haben demgemäß in der letzten Gleichung den Grenzübergang auszuführen:

$$\frac{1}{r_t} = \frac{1}{R_t},$$

$$\left(\begin{matrix} r_0 \rightarrow z_0 \\ \cos \alpha' \rightarrow 1 \end{matrix} \right)$$

wo R_t den sich ergebenden Grenzwert von r_t bedeutet. Es folgt ersichtlich: $\frac{1}{R_t} = \frac{0}{0}$. Um den wahren Wert von $\frac{1}{R_t}$ zu ermitteln, setzen wir für r_0 den Wert $r_0 = \frac{l'}{\cos \alpha'}$ (Fig. 11) ein und differen-

¹⁾ Der Umstand, daß wir bei dieser Ableitung nur einen, beliebig zu wählenden Punkt G_1 der elliptischen Welle benutzten, daß wir also den Punkt G_1 z. B. als einen der wirklich auf der Ellipse vorhandenen Punkte maximaler Erregung betrachten können, rechtfertigt die oben vorgenommene Ersetzung der wirklich vorhandenen, aus diskreten, unendlich kleinen Stücken zusammengesetzten elliptischen Welle durch eine stetige elliptische Welle.

tieren Zähler und Nenner nach α' . Wir beachten dabei, daß l' eine Funktion von α' ist, und erhalten:

$$\frac{1}{R_t} = \frac{\frac{1}{z_0} - \frac{\cos^2 \alpha'}{l'}}{1 - \cos \alpha'} = \frac{2 l' \cos \alpha' \sin \alpha' + \cos^2 \alpha' \frac{dl'}{d\alpha'}}{l'^2 \sin \alpha'} \quad (4)$$

$\left(\begin{smallmatrix} l' \rightarrow z_0 \\ \cos \alpha' \rightarrow 1 \end{smallmatrix} \right) \qquad \left(\begin{smallmatrix} l' \rightarrow z_0 \\ \cos \alpha' \rightarrow 1 \end{smallmatrix} \right)$

Nach Fig. 11 ist $l' = P'_0 H + HA$, wo $P'_0 H = \frac{z_0}{\cos \alpha'}$ ist und HA

den Näherungswert besitzt: $HA = \frac{c^2}{2} \varrho_{f_t}$; ϱ_{f_t} bedeutet dabei den reziproken Scheitelkrümmungsradius des fokalen tangentialen Bildfeldes. Setzen wir noch $c = z_0 \cdot \sin \alpha'$, indem wir $\operatorname{tg} \alpha'$ mit $\sin \alpha'$ vertauschen, was wegen des auszuführenden Grenzüberganges $\alpha' \rightarrow 0$ erlaubt ist, so folgt:

$$l' = \frac{z_0}{\cos \alpha'} + \frac{z_0^2 \sin^2 \alpha'}{2} \cdot \varrho_{f_t}$$

und daraus:

$$\frac{dl'}{d\alpha'} = \frac{z_0 \sin \alpha'}{\cos^2 \alpha'} + z_0^2 \sin \alpha' \cos \alpha' \cdot \varrho_{f_t}$$

Setzen wir diesen Wert für $\frac{dl'}{d\alpha'}$ in die obige Gleichung für $\frac{1}{R_t}$ (Gleichung 4) ein, so folgt nach einfacher Umformung:

$$\frac{1}{R_t} = \frac{2 \cos \alpha'}{l'} + \frac{z_0}{l'^2} + \frac{z_0^2 \cos^3 \alpha'}{l'^2} \cdot \varrho_{f_t} \quad (4a)$$

$\left(\begin{smallmatrix} l' \rightarrow z_0 \\ \cos \alpha' \rightarrow 1 \end{smallmatrix} \right)$

oder nach Ausführung des Grenzübergangs:

$$\frac{1}{R_t} = \varrho_{g_t} = \frac{3}{z_0} + \varrho_{f_t};$$

um mit der üblichen Zählung im Einklang zu bleiben, müssen wir z_0 das entgegengesetzte Vorzeichen geben und erhalten so:

$$\frac{1}{R_t} = \varrho_{g_t} = -\frac{3}{z_0} + \varrho_{f_t} \quad (4b)$$

Der Index g_t der Größe ϱ_{g_t} soll dabei andeuten, daß es sich um die Scheitelkrümmung einer im Tangentialschnitt liegenden Grenzkurve handelt.

Wir wenden uns nunmehr zur Untersuchung der im Sagittalschnitt vorliegenden Verhältnisse.

Aus den beiden Kreiswellen, welche von den zwei kohärenten, der sagittalen fokalen Bildfläche F_f (Fig. 9) angehörenden leuchtenden

raum, so müssen wir den Punkt A_1 (und analog C_1) auf der sagittalen Bildfläche F_f im Tangentialschnitt gegen den Punkt B_1 konvergieren lassen; der Punkt J_1 , der die senkrechte Projektion des Punktes A_1 (bzw. C_1) auf die optische Achse ist, konvergiert dabei auf der letzteren nach dem Punkte B_1 , d. h. es konvergiert \mathcal{A} gegen Null und damit r_0 gegen z_0 . Wir haben demnach in der Gleichung

$$\frac{1}{r_f} = \frac{\frac{1}{z_0} - \frac{\cos \alpha'}{r_0}}{1 - \cos \alpha'}$$

den zweifachen Grenzübergang auszuführen:

$$\frac{1}{r_f} = \frac{1}{R_f} \cdot \left(\begin{matrix} \cos \alpha' \rightarrow 1 \\ r_0 \rightarrow z_0 \end{matrix} \right) \quad (4c)$$

Es resultiert ersichtlich wieder der unbestimmte Ausdruck:

$$\frac{1}{R_f} = \frac{0}{0}.$$

Zur Ermittlung seines wahren Wertes setzen wir gemäß Fig. 13:

$$r_0 = z_0 + \mathcal{A} = z_0 + B_1 J_1 \doteq z_0 + H A_1 \doteq z_0 + \frac{c^2}{2} \cdot \varrho_{f_f},$$

wo ϱ_{f_f} die Scheitelkrümmung des fokalen sagittalen Bildfeldes ist.

Da $c \doteq z_0 \sin \alpha'$ ist, so folgt:

$$r_0 = z_0 + \frac{z_0^2 \sin^2 \alpha'}{2} \cdot \varrho_{f_f}.$$

Einsetzen dieses Wertes von r_0 in die Gleichung (4c) ergibt:

$$\frac{1}{R_f} = \frac{\frac{1}{z_0} - \frac{\cos \alpha'}{z_0 + \frac{z_0^2 \sin^2 \alpha'}{2} \cdot \varrho_{f_f}}}{1 - \cos \alpha'} \quad (\alpha' \rightarrow 0)$$

Nach Differentiation von Zähler und Nenner nach α' erhalten wir nach kurzer Rechnung:

$$\frac{1}{R} = \frac{1 + \frac{z_0 \cdot \varrho_{f_f}}{2} (1 + \cos^2 \alpha')}{z_0 \left\{ 1 + \frac{z_0 \sin^2 \alpha'}{2} \varrho_{f_f} \right\}^2} \quad (4d)$$

($\alpha \rightarrow 0$)

und nach Ausführung des Grenzübergangs:

$$\frac{1}{R_f} = \frac{1}{z_0} + \varrho_{f_f}$$

oder, im Einklang mit der üblichen Zählung:

$$\frac{1}{R_f} = \varrho_{g_f} = -\frac{1}{z_0} + \varrho_{f_f}, \quad (4e)$$

wo der Index g_f andeutet, daß es sich um die Scheitelkrümmung einer im Sagittalschnitt liegenden Grenzkurve handelt¹⁾.

In Fig. 14a sei O die Objektebene, S ein abbildendes System, 0, 1, 2 drei durch die Pupillenmitte²⁾ gehende Hauptstrahlen, T ein Schnitt durch die tangentielle und Σ ein Schnitt durch die sagittale Bildfläche. Man erhält dann die Petzvalsche Bildfeldkrümmung P , wenn man auf den Hauptstrahlen von den Punkten T über die Punkte Σ um $\frac{1}{2} T \Sigma$ fortschreitet³⁾. Mit Hilfe dieser Beziehung folgt, wenn ϱ_t bzw. ϱ_f die Scheitelkrümmungen des tangentialen bzw. sagittalen

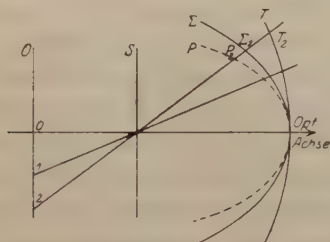


Fig. 14a.

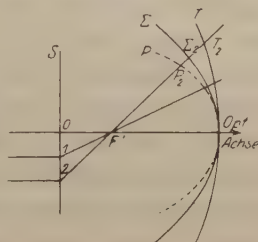


Fig. 14b.

Bildfeldes und P die Petzvalsche Bildfeldkrümmung bedeuten, und wenn wir uns in Fig. 14 b T , Σ und P durch Parabeln approximiert denken, leicht die Gleichung:

$$3 \varrho_f - \varrho_t = 2 P. \quad (5)$$

Da andererseits P definiert ist durch:

$$P = \Sigma \varrho \cdot \mathcal{A} \left(\frac{1}{n} \right)$$

(ϱ ist die Krümmung einer Linsenfläche, $\mathcal{A} \left(\frac{1}{n} \right)$ die Differenz der reziproken Werte der Brechungsindizes hinter bzw. vor der Fläche; die Summation ist über sämtliche Linsenflächen auszuführen), also die Bedeutung einer Linsenkonstanten hat, so ergibt sich für jede beliebige Lage des Bildortes stets der gleiche Wert P .

¹⁾ Es bleibe nicht unerwähnt, daß sich die im vorigen abgeleitete Beziehung zwischen Bildfeld und Pupille [Gleichungen (4b) und (4e)] auch direkt aus der Seidelschen Bildfehlertheorie herleiten läßt.

²⁾ Fig. 14 b gibt die in unserem speziellen Falle, in dem der hintere Brennpunkt F' die Pupillenmitte darstellt, vorliegenden Verhältnisse wieder.

³⁾ Streng gilt dieser einfache Zusammenhang nur für die Scheitelkrümmungen der resp. Bildfelder, wenn er auch praktisch noch darüber hinaus Geltung besitzt.

Bilden wir jetzt rein formal mit den Größen q_{g_t} und q_{g_f} einen der linken Seite der Gleichung (5) analogen Ausdruck $3 q_{g_f} - q_{g_t}$, so erhalten wir durch Einsetzen der für q_{g_f} und q_{g_t} gefundenen Werte die identische Gleichung:

$$3 q_{g_f} - q_{g_t} = 3 q_{f_f} - q_{f_t}.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung — und damit auch die linke — ist aber nichts anderes als $2 P$, d. h. aber, in dem betrachteten Grenzfall (Seidelscher Abbildungsraum) sind die Scheitelkrümmungen der beiden parabelartigen, als Schnitte der betrachteten Grenzfläche mit ihren beiden Symmetrieebenen entstehenden Grenzkurven, identisch mit den Scheitelkrümmungen der beiden dem gleichen Bildort entsprechenden astigmatischen Bildflächen.

Praktisch ist die Gültigkeit dieser einfachen Beziehung innerhalb gewisser Grenzen auch auf den außerhalb des Seidelschen Gebietes liegenden Raum und über die Scheitelkrümmung hinaus ausdehnbar, so daß wir dementsprechend die in den beiden ausgezeichneten Schnittebenen erhaltenen Grenzkurven direkt als Durchschnitte durch die astigmatischen Bildflächen interpretieren können¹⁾.

Auf Grund dieser theoretisch gewonnenen Erkenntnis erklärt sich jetzt die oben experimentell festgestellte Tatsache, daß die Krümmung der parabelartigen Grenzkurven wächst, wenn man zu stärkeren Objektiven übergeht, leicht dadurch, daß, analogen Aufbau der Objektive vorausgesetzt, wie das bei den untersuchten Objektiven der Fall war, die Krümmungen der Linsenflächen bei Verkleinerung der Brennweite stärker werden müssen, daß mithin auch die Petzvalsumme $P = \Sigma q \Delta \left(\frac{1}{n} \right)$ wachsen muß.

Konsequenterweise mußte ein System, das rechnungsmäßig negative Petzvalkrümmung hat, bei dem also — ein bei Mikroskopobjektiven selten vorkommender Fall — die Petzvalsche Bildfläche ihre konvexe Seite dem Objektiv zukehrt, auf der photographischen Platte in diesem Sinne gekrümmte Grenzkurven²⁾ zeigen. In der Tat gelang dieser Nachweis bei dem System 1a von E. Leitz, das nach dem

¹⁾ Die rechnerische Ermittlung des außeraxialen Verlaufes der Grenzflächen ist nicht allgemein durchführbar, sondern erfordert in jedem speziellen Falle genaue Kenntnis der die drei Beugungsbilder der Blende repräsentierenden drei kaustischen Flächen (die oben für die Berechnung der Scheitelkrümmung der Grenzflächen gemachte Annahme dreier kohärenter leuchtender Punkte reicht hier nicht mehr aus).

²⁾ Bei Voraussetzung von nur geringem Astigmatismus.

Typus der Teleobjektive gebaut ist und infolgedessen einen negativen Wert von P hat.

Auch hinsichtlich der Größenordnung des Hauptachsenverhältnisses der experimentell in senkrecht zur optischen Achse gelegten Ebenen erhaltenen ellipsenartigen Grenzkurven, das als Maß des bei dem betreffenden Objektiv vorhandenen Astigmatismus gelten darf, befinden wir uns in Übereinstimmung mit den tatsächlichen Verhältnissen, da bekanntermaßen der Astigmatismus der Mikroskopobjektive nur geringe Größe erreicht.

Die vorliegenden Untersuchungen dürften noch eine interessante praktische Anwendung gestatten. Da die parabelartigen Grenzkurven nichts anderes sind als Schnitte durch die beiden astigmatischen Bildflächen des Objektivs, so gibt uns die Photographie des durch ein Mikroskopobjektiv vermittelten Interferenzbildes eines Gitters ein ausgezeichnetes Mittel an die Hand, uns in schneller und zuverlässiger Weise einen Überblick über den Grad der bei einem System erreichten Korrektur auf Astigmatismus und Bildfeldwölbung bzw. über den Grad der Übereinstimmung von Ausführung und Rechnung zu verschaffen, was bisher nur durch umständliche und zeitraubende Messungen geschehen konnte.

An dieser Stelle seien noch zwei Versuche erwähnt, die im Abblenden einzelner der drei Beugungsbilder der Lichtquelle bestanden. Blendet man das nullte Maximum ab und läßt nur die beiden ersten wirken, so erhält man ein Interferenzbild mit verdoppelter Strichzahl, wie es die Abbesche Theorie verlangt. Aber die Grenzflächen und -kurven fehlen jetzt; ein Schnitt, der die optische Achse und die beiden Beugungsbilder enthält, zeigt ein Hyperbelsystem. Bedingung für das Zustandekommen der Grenzflächen ist also das Vorhandensein von mindestens drei Erregungszentren. Läßt man nur das nullte und eines der ersten Beugungsmaxima wirken, so bleibt die Strichzahl des Interferenzbildes erhalten, aber die Versetzung der Linien gegeneinander und damit die Grenzflächen verschwinden auch hier, weil nur zwei Wellenzentren vorhanden sind. Ein Schnitt, der die beiden letzteren und die optische Achse enthält, zeigt, wie im ersten Versuch, ein Hyperbelsystem, dessen Symmetrieachse jetzt jedoch nicht mehr die optische Achse, sondern eine zu dieser parallele, durch den Mittelpunkt des Abstandes des nullten und ersten Maximums gehende Gerade ist.

Ein Demonstrationsversuch. Die Tatsache, daß für das Zustandekommen der Wölbung der Grenzflächen die Beugungsbilder in der hinteren fokalen Bildfläche des Objektivs maßgebend sind, und

daß durch ihre relative Lage zueinander alles, was die Bildfeldwölbung angeht, vorausbestimmt ist, gibt diesem geometrisch-optischen Begriff in unserem Falle der Abbildung eines Gitters eine gewisse physikalische Bedeutung. Es läßt sich durch einen einfachen Versuch leicht der Einfluß demonstrieren, den ein Verschieben des nullten Maximums auf der optischen Achse, d. h. eine Variation der Wölbung des fokalen Bildfeldes, auf die Form der Grenzflächen hat. Es wurde in Anlehnung an die oben angedeutete zweite Art der Herleitung der Bildperiodengleichung ein System von konfokalen Hyperbeln gezeichnet, für die die Differenz der beiden Fahrstrahlen $n \cdot \lambda$ beträgt, wo $n = 1, 2, 3 \dots$ ist und λ die Wellenlänge bedeutet; von der Zeichnung wurden zwei Filmdiapositive hergestellt. Legt man die beiden Diapositive so übereinander, daß der linke Brennpunkt des einen mit dem rechten des anderen Hyperbelsystems zusammenfällt, und daß zunächst sämtliche Brennpunkte in einer Geraden liegen, so sieht man deutlich — namentlich bei der Projektion mit etwas unscharfer Einstellung des Projektionsobjektivs —, daß die Schnittpunkte der beiden Hyperbelsysteme auf einem System von nach der Brennebene zu geöffneten Kurven liegen, welche unseren Grenzkurven entsprechen; der Abstand zweier Nachbarkurven nimmt mit wachsender Entfernung von der Brennebene zu. Dreht man jetzt die beiden Diapositive in dem Sinne gegeneinander, daß das nullte Maximum relativ zu den beiden ersten vom Objektiv abrückt, daß demnach die Brennofläche positive Bildfeldwölbung erhält, so sieht man die Krümmung der Kurven immer stärker werden. Gibt man dagegen der Brennofläche negative, allmählich zunehmende Bildfeldwölbung, dann werden die Kurven immer flacher, um bei genügend großer Drehung der Films in größerer Entfernung von den Erregungspunkten nach dem Durchgang durch die Gerade ebenfalls negative Krümmung anzunehmen. Diese beiden typischen Stellungen der beiden Films sind in Fig. 15 (a und b) dargestellt.

Auch an Wasserwellen lassen sich diese Interferenzerscheinungen sichtbar machen, wenn man eine dreizinkige Gabel, deren Enden man beliebig zueinander orientieren kann, in eine Wasseroberfläche eintauchen läßt und die Gabel in geeigneter Weise in Schwingungen von konstanter Periode versetzt.

Beobachtungen über den Einfluß anderer Bildfehler. Es bleibt uns jetzt noch übrig, zu untersuchen, inwieweit sich ein Einfluß der sphärischen und chromatischen Aberrationen des Objektivs in dem Interferenzbild des Gitters bemerkbar macht; dabei sei daran erinnert, daß der Betrag der sphärischen Aberration bei den ver-

wandten Objektiven, namentlich bei den stärkeren, dadurch wesentlich vergrößert wurde, daß die Gitter ohne Deckglas benutzt wurden. Die Tatsache, daß man mit einem in bezug auf sphärische Aberration künstlich so sehr verschlechterten Objektiv doch noch verhältnismäßig recht gute Bilder bekommt, wie die Photographien 1 bis 3 sie zeigen, führt zu dem Schluß, daß im Falle solcher feinen periodischen Strukturen, die mit sehr enger Aperturblende abgebildet werden, die

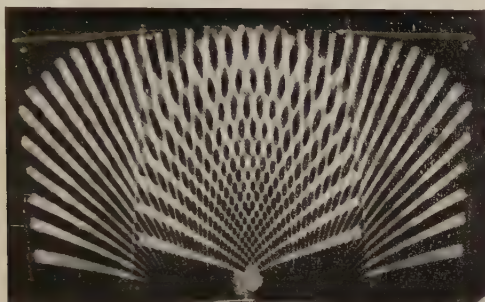


Fig. 15 a.

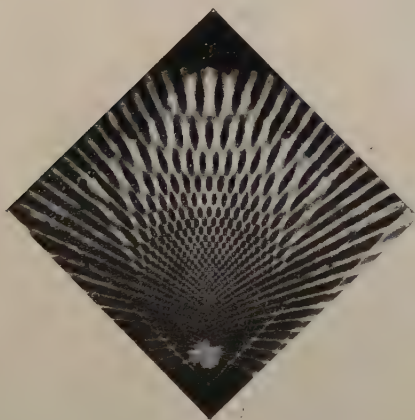


Fig. 15 b.

sphärische Aberration eine nur untergeordnete Rolle spielt. Man pflegt oft Mikroskopobjektive hinsichtlich ihrer allgemeinen Qualität durch Betrachten gerade solcher feinen, nahe der Auflösungsgrenze liegenden, periodischen Strukturen — feiner künstlicher Gitter oder natürlicher gitterartiger Objekte, wie es die Diatomeen sind — zu prüfen und nach dem Befund die Güte des Objektivs einzuschätzen; aus dem Vorhergehenden folgt aber, daß derartige periodische feine

Objektstrukturen, soweit es sich um die Beurteilung der sphärischen Korrektur des Objektivs handelt, für die Prüfung am wenigsten geeignete Testobjekte sind.

Daß immerhin ein gewisser, wenn auch geringer Einfluß der sphärischen Aberration auf die Bildqualität vorhanden ist, ließ sich leicht durch folgenden Versuch zeigen: Die enge Aperturblende in der Brennebene des Kondensors wurde in der Richtung der Gitterlinien in ihrer Ebene so weit verschoben, daß in der Austrittspupille des Objektivs die drei Beugungsbilder der Blende nahezu auf der gleichen Kreiszone der Austrittspupille lagen, so daß demnach von den drei engen abbildenden Büscheln im wesentlichen die gleiche Zone des Objektivs benutzt wurde (Fig. 16 b). Das Interferenzbild des Gitters zeigte in diesem Falle eine etwas größere Brillanz als das bei axialer Lage der Aperturblende (Fig. 16 a) resultierende Bild. Wenn



Fig. 16 a.



Fig. 16 b.

man zur Betrachtung des Gitters Objektiv verwendet, die für unbedeckte Objekte bestimmt sind (Objektive für metallographische Zwecke) und daher in einer dem besten Korrektionszustand entsprechenden Art benutzt werden, so wird dieser Effekt noch deutlicher; das Bild zeigt eine merklich größere Schärfe als im Falle der falsch benutzten Objektive.

Zur Prüfung des Einflusses der Qualität der chromatischen Korrektur des Objektivs auf unser Gitterinterferenzbild gehen wir zur Beleuchtung mit weißem Licht über. Wir finden in der Nähe der Lage des Bildes der gröberen Strukturen (Gitterfehler) ein Gitterbild von größter Farbenfreiheit. Entfernen wir uns von dieser Stelle, so zeigen die Interferenzstreifen farbige Säume; die ellipsenähnlichen Grenzkurven werden verwaschen und es tritt nur noch hier und da eine derselben hervor. Dieser Befund erklärt sich leicht in folgender Weise:

Beleuchten wir mit homogenem Licht und setzen zunächst ein Objektiv mit idealer chromatischer Korrektur voraus, das also für alle Farben die gleiche Lateralvergrößerung für das gleiche aplanatische Punktepaar besitzt, so ist in der Gleichung:

$$A' = \frac{l'_0 - \frac{\lambda'}{2}}{\frac{l'_0 \cdot \lambda'}{2 \cdot \beta^2 \cdot d^2} - 1}, \quad (1d)$$

die wir oben der Diskussion der Abhängigkeit der Bildperiode von der Wellenlänge des benutzten Lichtes zugrunde legten, falls wir die

Lichtfarbe wechseln, λ' die einzige Variable. Während nach der Voraussetzung in der dem aplanatischen Punkt entsprechenden Bildfläche bei Beleuchtung mit weißem Licht analoge Stellen der einzelfarbigem Interferenzbilder zusammenfallen und wir dort ein ideales Schwarz-Weißbild erhalten, ergibt sich außerhalb derselben eine komplizierte vielfache Überlagerung der den verschiedenen Farben zugehörigen, nach dem Gesetz (1 d) aufgebauten Interferenzbilder, da ja die Größe der Bildperiode von der Wellenlänge stark abhängig ist¹⁾. Die Interferenzstreifen weisen alle möglichen Farben auf [vgl. H. Weisel²⁾], und nur noch einzelne der Grenzflächen können infolge besonders großer Intensität der ihnen zugehörigen Farbe hervortreten.

In einem realen Falle ergibt sich bei Beleuchtung mit weißem Licht in der Gegend des aplanatischen Punktes ein in bezug auf Farbenfreiheit mehr oder weniger gutes Bild, je nach der Qualität der chromatischen Korrektion des Objektivs.

Diese Zusammenhänge beleuchten in interessanter Weise die Frage nach der „Einstellebene“ für ein solches Gitterbild bei Anwendung kleiner Beleuchtungsapertur. Betrachten wir zunächst den Fall monochromatischer Beleuchtung, so sehen wir, daß zwar vom aplanatischen Punkt aus nach beiden Seiten hin die Deutlichkeit des Bildes allmählich abnimmt (und dementsprechend die Anzahl der gut sichtbaren Grenzflächen und -kurven beschränkt ist); in einem mittleren Bereich von größerer Ausdehnung sind wir jedoch nicht in der Lage, eine achsensenkrechte Ebene vor allen anderen in bezug auf die Bildqualität auszuzeichnen. Die Antwort auf unsere Frage muß also dahin lauten, daß es eine Einstellebene in diesem Falle monochromatischer Beleuchtung nicht gibt. Bei der Beleuchtung mit weißem Licht entstand in der Nähe der Einstellung für die gröberen Strukturen ein optimales Bild von relativ größter Farbenfreiheit. Für den Fall feiner periodischer Strukturen, die mit enger Aperturblende abgebildet werden, ist demnach die Qualität der chromatischen Korrektion des Objektivs für das Zustandekommen einer wohldefinierten Einstellebene (richtiger Einstellfläche) im weißen Lichte in erster Linie maßgebend, so daß durch diese Tatsache die erfahrungsmäßig erkannte außerordentliche Wichtigkeit einer guten chromatischen Korrektion der starken Mikroskopobjektive, die zur Abbildung feiner Strukturen

¹⁾ Nehmen wir in Gleichung (1 d) die Werte an: $l'_0 = 160$ mm, $d = 0,0017$ mm, $\beta = 30$, $\lambda_D = 0,000589$ mm und $\lambda_F = 0,000486$ mm, so ergibt sich für A'_D bzw. A'_F der Wert: $A'_D = 9,3$ mm bzw. $A'_F = 11,5$ mm.

²⁾ H. Weisel, Ann. d. Phys. **33**, 1020, 1910.

dienen sollen, sich auch von dem hier eingenommenen Standpunkte aus als theoretisch wohl begründet erweist.

Die vorliegenden Untersuchungen, die sich auf dem Grenzgebiet zwischen physikalischer und geometrischer Optik bewegen, zeigen, daß die geometrisch-optischen Begriffe der Bildfeldwölbung und des Astigmatismus einer physikalischen Interpretation zugänglich sind und dürften dadurch die von mancher Seite etwas unterschätzte Bedeutung der geometrischen Optik in günstigerem Lichte erscheinen lassen.

Die vorstehende Arbeit verdankt ihre Entstehung einer von seiten der Optischen Werke E. Leitz, Wetzlar, erfolgten Anregung. Für die wertvolle Unterstützung und das stete Interesse am Fortgang meiner Untersuchungen bin ich den Herren Dr. M. Berek und Dr. E. Lihotzky (beide wissenschaftliche Mitarbeiter der Leitzwerke) sowie Herrn Geh.-Rat. Prof. Dr. W. König zu großem Dank verpflichtet. Die Optischen Werke E. Leitz haben die gesamte Apparatur und alle übrigen Hilfsmittel bereitwilligst zur Verfügung gestellt, wofür ich dem Leiter des Werks, Herrn Dr. phil. et med. h. c. E. Leitz auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aussprechen möchte.

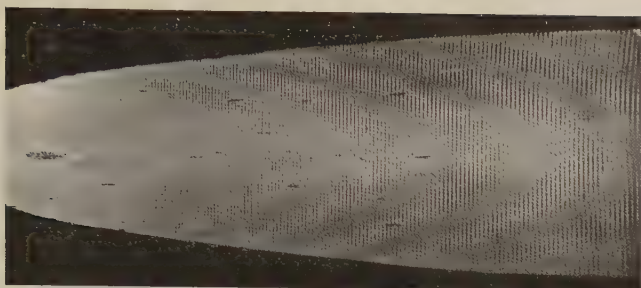


Fig. 1.



Fig. 2.

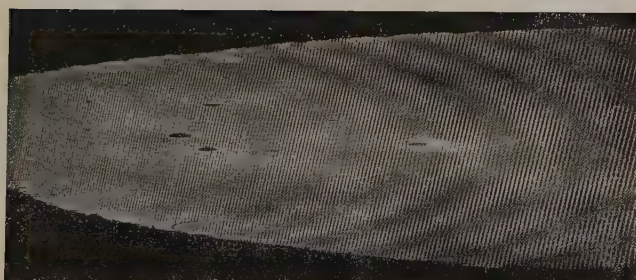


Fig. 3.

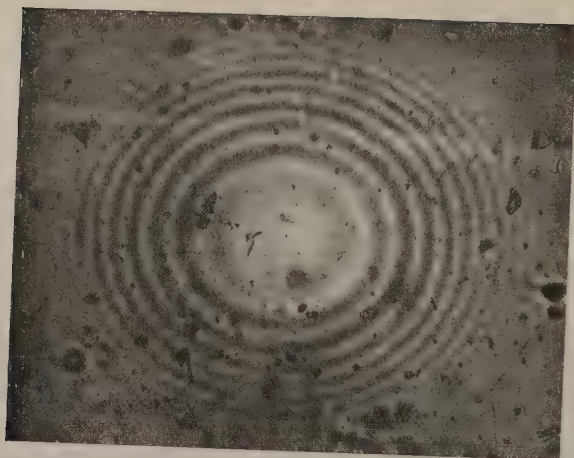


Fig. 4.



Fig. 5.

Die Absorptionsspektren einiger Metaldämpfe.

Von Walter Grottrian in Potsdam.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1923.)

In einer vorausgegangenen Mitteilung¹⁾ habe ich über die Absorptionsspektren von Thallium- und Indiumdampf berichtet. In Weiterführung der in dieser Arbeit eingangs entwickelten Gesichtspunkte über Zweck und Ziel derartiger Absorptionsversuche in Metaldämpfen wurden dieselben neuerdings auf eine größere Anzahl bisher nicht untersuchter Metalle ausgedehnt und führten zu Ergebnissen, über die hier berichtet werden soll.

Die experimentelle Anordnung war im wesentlichen dieselbe wie bisher. Lichtquelle und Heraeusofen waren dieselben wie früher. Als Spektralapparat diente ein Quarzspektrograph von Steinheil²⁾. Als Absorptionsrohre standen zwei Quarzrohre von 15 und 30 cm Länge mit aufgeschmolzenen planparallelen Platten aus geschmolzenem Quarz zur Verfügung. Das längere der Rohre bestand, um Kosten zu sparen, mit Ausnahme der Endplatten aus undurchsichtigem Quarz. Im Laufe der Versuche erwies es sich mehrmals als notwendig, die Endplatten, wenn sie beschlagen waren, neu abschleifen zu lassen oder durch neue zu ersetzen. Die Herstellung der Rohre sowie derartige Umänderungen wurden von der Firma Hanff & Buest, Berlin NW, Luisenstraße 67, tadellos ausgeführt. Die Temperatur wurde mit einem Platin-Platiniridium-Thermoelement gemessen, und zwar immer an der Stelle des Rohres, wo sich der Bodenkörper befand. Die Mitte des Rohres war im allgemeinen etwas heißer.

Die Untersuchung erstreckte sich zunächst zur Vervollständigung des vorliegenden Materials auf einige Metalle, deren Serienspektren so genau bekannt sind, daß wir die Linien, die vom unangeregten Atom absorbiert werden müssen, mit Bestimmtheit voraussagen können. Bei den Elementen der ersten Vertikalreihe des periodischen Systems sind die Hauptserien als Absorptionsserien bekannt und bei den Alkalien teilweise bis zu sehr hohen Seriengliedern in Absorption beobachtet. Es kann auch kein Zweifel darüber bestehen, daß auch bei Cu, Ag und Au die Hauptserien Absorptionsserien sind,

¹⁾ W. Grottrian, ZS. f. Phys. **12**, 218, 1922. Diese Arbeit wird weiterhin als Arbeit Nr. 1 bezeichnet.

²⁾ Für die leihweise Überlassung des Spektrographen bin ich Herrn Prof. Herzog, dem Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Faserstoffchemie, zu besonderem Danke verpflichtet.

und es wurde auch bereits in Arbeit 1 mitgeteilt, daß die ersten Glieder der Dubletthauptserien von Cu und Ag, die als Verunreinigungen in Tl erhalten waren, bei 1200° schwach in Absorption erschienen. Es erschien aber doch wünschenswert, diese Metalle noch einmal gesondert zu untersuchen und vor allem festzustellen, von welchen Temperaturen ab die Absorption der genannten Linien bemerkbar wird. Bei Cu war bei Verwendung des 30 cm langen Rohres die Linie $\lambda = 3247$, $\nu = 1s - 2p_1$ von 1050° an, die Linie $\lambda = 3274$, $\nu = 1s - 2p_2$ von 1080° an erkennbar. Bei Ag war $\lambda = 3280$, $\nu = 1s - 2p_1$ von 870° an, $\lambda = 3382$, $\nu = 1s - 2p_2$ von 900° an erkennbar. Bei 1200° war dies Silberdublett ganz stark in Absorption vorhanden. Höhere Linien der Hauptserien konnten nicht beobachtet werden, da dieselben in der Gegend von 2000 Å-E zu weit im Ultravioletten liegen.

Die in Arbeit 1 speziell durchgeführte Untersuchung der Absorptionsspektren der Erdmetalle kann, was die prinzipiellen Fragen betrifft, als abgeschlossen gelten. Neuerdings konnte aber auch hier das Beobachtungsmaterial vervollständigt werden, da es gelang, etwas von dem sehr seltenen Metall Gallium zu bekommen¹⁾. Gallium ist insofern ein interessantes Metall, als es bereits bei etwa 30° schmilzt, dagegen erst bei relativ hohen Temperaturen einen merklichen Dampfdruck besitzt.

Die Absorptionsversuche ergaben, daß bei Gallium, wie nicht anders zu erwarten, die Nebenserien in Absorption erscheinen. Leider konnten auch hier nur die ersten Linien der Nebenserien beobachtet werden, da jenseits von $\lambda = 2800$ Å-E. eine kontinuierliche Absorption einsetzte, die wohl auf Verunreinigungen zurückzuführen war. Für das erste Auftreten der Linien ergaben sich folgende Temperaturen (vgl. Fig. 2 der Arbeit 1): Bei 850° wurden die von dem Term $2p_2$ ausgehenden Grundlinien der ersten und zweiten Nebenserie eben erkennbar, und zwar $\lambda = 2874$, $\nu = 2p_2 - 3d_2$ und $\lambda = 4033$, $\nu = 2p_2 - 1,5s$. Die entsprechenden von $2p_1$ ausgehenden Linien $\lambda = 2943,7$, $\nu = 2p_1 - 3d_1$; $\lambda = 2944,2$, $\nu = 2p_1 - 3d_2$ und $\lambda = 4172$, $\nu = 2p_1 - 1,5s$ erschienen bei etwas höheren Temperaturen, etwa bei 900°. Man sieht also, daß hier die Temperaturdifferenz, bei der die von $2p_2$ und $2p_1$ ausgehenden Linien nacheinander erscheinen, noch erheblich kleiner geworden ist als bei Indium. Dies ist im Einklang mit dem Wert der Termdifferenz $2p_2 - 2p_1 = 826,0 \text{ cm}^{-1}$.

¹⁾ Herrn Prof. Eberhard, der mir ein Stück Gallium aus seiner Sammlung von Elementen freundlichst überließ, bin ich hierfür sehr zu Danke verpflichtet.

Nachdem nunmehr die Untersuchung der drei ersten Vertikalreihen des periodischen Systems im wesentlichen als abgeschlossen gelten kann, lag es nahe, sich der vierten Vertikalreihe zuzuwenden. Hier waren Serien bei Beginn der Untersuchung noch nicht bekannt, sondern es lagen nur die von Kayser und Runge¹⁾ gefundenen Linien mit konstanten Schwingungsdifferenzen vor. Es war zu hoffen, daß Absorptionsversuche vor allem Aufschluß über den Normalzustand der Atome geben würden, eine Erwartung, die sich bei Blei tatsächlich erfüllte.

Blei. Schon in Arbeit 1 war erwähnt, daß in Tl- und In-Dampf schwach eine Linie bei $\lambda = 2833,17 \text{ \AA-E.}$ erschien, die als dem Blei zugehörig erkannt wurde. Die Untersuchung in reinem Bleidampf zeigte, daß es sich hier um eine starke und für das Blei charakteristische Absorptionslinie handelt. Bei Benutzung des 30 cm langen Absorptionsrohres begann die Absorption bei 550° bemerkbar zu werden. Bei zunehmender Temperatur bis etwa 950° hat die Linie zunächst das Aussehen einer feinen scharfen Absorptionslinie. Bei weiterer Temperatursteigerung nimmt nicht nur die Stärke der Absorption zu, sondern die Linie verbreitert sich auch mehr und mehr, und zwar unsymmetrisch, stärker nach den langen Wellen zu, als nach den kurzen. Bei 1200° hat die Absorption den Charakter eines kontinuierlichen Bandes angenommen, das nach der kurzwelligen Seite relativ scharf, nach der langwelligen unscharf begrenzt ist und eine Halbwertsbreite von etwa 5 \AA-E. besitzt. Fragen wir nach der Ursache dieser Verbreiterung, so werden wir zur Erklärung dieselbe Hypothese heranziehen können, die von J. Franck und dem Verfasser²⁾ zur Erklärung gewisser Absorptionerscheinungen im Hg-Dampf aufgestellt worden ist. Der Übergang der Linienabsorption in die Bandenabsorption ist zu erklären durch die Annahme, daß ein Teil der Pb-Atome zu Pb-Molekülen (vermutlich Pb_2) verbunden ist, wobei die Bindung der Atome im Molekülverband so locker ist, daß die Absorptionsfrequenzen des Moleküls noch wesentlich mit denen des Atoms übereinstimmen. Das kontinuierliche Band ist also die Absorptionsbande eines Moleküls, bei der die einzelnen Linien so dicht nebeneinanderliegen, daß sie nicht zu trennen sind. Diese Hypothese wird gestützt durch das Aussehen des Bandes, indem wir nämlich die kurzwellige scharfe Grenze als den Kopf und die langwellige unscharfe Grenze als die Abschattierung der Bande deuten können.

¹⁾ H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. 52, 93, 1894.

²⁾ J. Franck und W. Grotrian, ZS. f. techn. Phys. 3, 194, 1922.

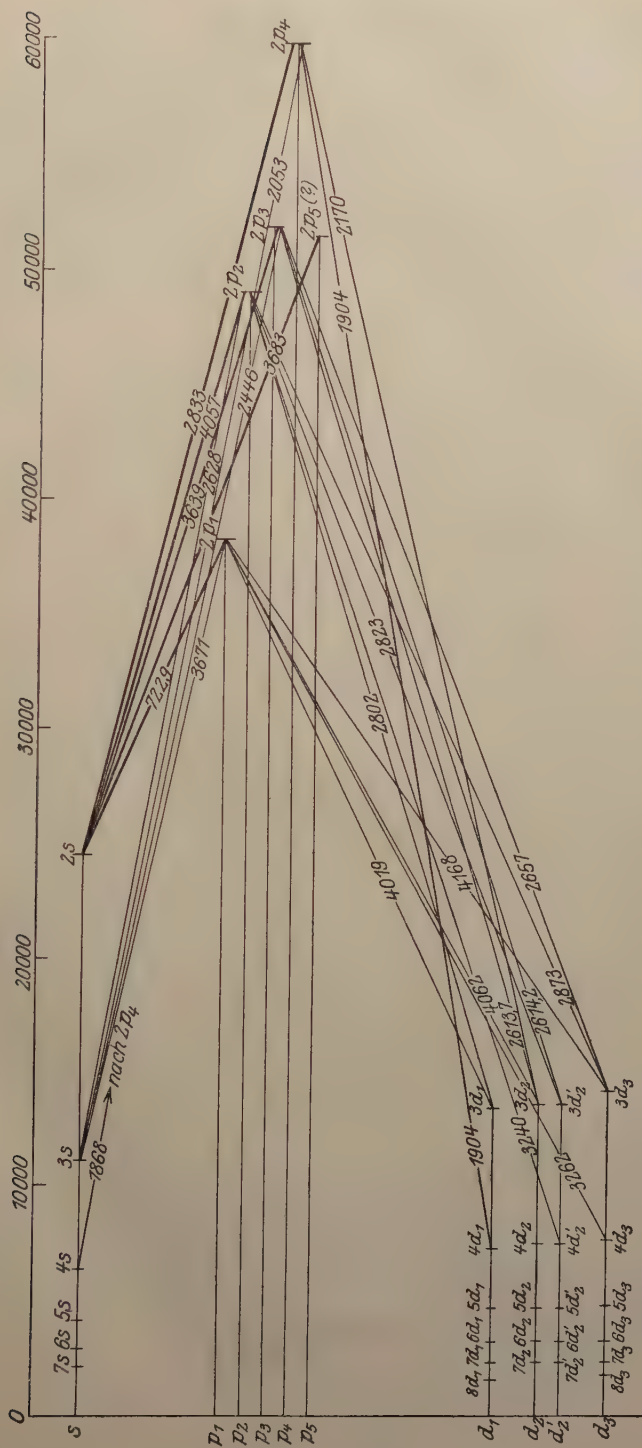
Aus dem Auftreten der Linie $\lambda = 2833$ in Absorption bei relativ niedrigen Temperaturen ist mit Sicherheit zu schließen, daß es sich hier um eine Linie handelt, für die der Anfangszustand der Absorption der Normalzustand des Bleiatoms ist. Die Größe des diesem entsprechenden Terms und damit die Ionisierungsspannung des Pb-Atoms war erst bestimmbar, wenn es gelang, Serien im Spektrum des Pb aufzufinden und die Linie $\lambda = 2833$ in das Serienschema einzuordnen. Es war nun ein glücklicher Umstand, daß es vor kurzem Thorsen¹⁾ gelungen ist, Serien im Bleispektrum zu finden. Die Grundlage hierzu lieferten die schon von Kayser und Runge gefundenen Linien mit konstanten Schwingungsdifferenzen. Thorsen gibt ein System von scharfen und diffusen Nebenserien an, bei dem sämtliche von ihm eingeordnete Linien in Emission entstehen beim Übergang von höheren in Folgen eingeordneten *s*- und *d*-Termen zu drei Grundtermen $2p_1$, $2p_2$ und $2p_3$, für die Thorsen die Werte berechnet: $2p_1 = 38362$, $2p_2 = 49173$ und $2p_3 = 52005 \text{ cm}^{-1}$. In Fig. 1 ist dies Schema in der nach Bohr üblichen Weise graphisch dargestellt. Die Linie $\lambda = 2833$ war in dem Serienschema nicht enthalten. Es gelang mir, durch Auffindung von Kombinationsbeziehungen die Linie $\lambda = 2833$ in das Serienschema einzuordnen, worüber eine kurze Notiz in den Naturwissenschaften²⁾ veröffentlicht wurde. Nachträglich wurde ich durch eine Arbeit von K. W. Meissner³⁾, die sich auch mit dem Bleibogenspektrum beschäftigt, darauf aufmerksam, daß die zur Einordnung der Linie $\lambda = 2833$ notwendige Kombinationsbeziehung schon von Saunders⁴⁾ gefunden worden ist. Saunders hat außerdem verschiedene im extremen Ultraviolett liegende Linien gemessen und teilweise für dieselben Kombinationsbeziehungen angegeben, die für die Ordnung im Serienschema von Wichtigkeit sind. Das Resultat dieser Einordnungen ist am übersichtlichsten aus Fig. 1 zu ersehen. Dem Normalzustand des Bleiatoms entspricht ein mit $2p_4$ bezeichneter Term, dessen Wert sich unter Annahme der Richtigkeit der von Thorsen berechneten Terme $2p_1$, $2p_2$ und $2p_3$ zu $2p_4 = 59826 \text{ cm}^{-1}$ ergibt. Die Linie $\lambda = 2833$ ist dann die erste Linie einer scharfen Nebenserie, also $\nu = 2p_4 - 2s$, die zweite Linie dieser Serie ist $\lambda = 2053$, $\nu = 2p_4 - 3s$, die dritte $\lambda = 1868$, $\nu = 2p_4 - 4s$. Die beiden letzten Linien sind von Saunders beobachtet. Die Richtigkeit dieser Einordnung wird gestützt durch die Möglichkeit, auch

1) V. Thorsen, Naturwissenschaften **11**, 78, 1923.

2) W. Grotrian, ebenda **11**, 255, 1923.

3) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **71**, 135, 1923.

4) F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **43**, 240, 1916.



Linien einer zu dem Term $2p_4$ gehörigen diffusen Nebenserie $\nu = 2p_4 - nd_1$ zu finden. Und zwar ergeben sich hier die Linien $\lambda = 2170$, $\nu = 2p_4 - 3d_2$ und $\lambda = 1904,9$, $\nu = 2p_4 - 4d_1$ ¹⁾, von denen die erste bereits von Kayser und Runge, die letztere von Saunders beobachtet ist. Alle diese Linien müßten in Absorption beobachtbar sein, besonders stark und bereits von ähnlich niedrigen Temperaturen an wie $\lambda = 2833$ die Linie $\lambda = 2170$, die das erste Glied der von $2p_4$ ausgehenden diffusen Nebenserie bildet. Leider gelang es bisher nicht, mit der vorliegenden Anordnung so weit ins Ultraviolette vorzudringen.

Unter der zweifellos wohl richtigen Annahme, daß der Term $2p_4$ dem Normalzustande des Bleiatoms entspricht, und unter der Voraussetzung, daß die von Herrn Thorsen berechneten Termwerte für $2p_1$, $2p_2$ und $2p_3$ richtig sind, läßt sich aus dem Wert von $2p_4$ die Ionisierungsspannung des Pb-Atoms zu 7,38 Volt berechnen, was mit dem von Foote und Mohler²⁾ gemessenen Werte von 7,9 Volt wohl innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmt. Aus der Tatsache, daß der dem Normalzustande des Bleiatoms entsprechende Term ein p -Term ist, können wir schließen, daß das beim Blei neu hinzukommende 82. Elektron in einer azimuthal zweiquantigen, und zwar in der Bohrschen Bezeichnung in einer 6_2 -Bahn gebunden wird. Da das gleiche auch für das 81. Elektron — nach Ausweis des Tl-Spektrums — gilt, so besteht die Gruppe der vier sechsquantigen Elektronen beim Bleiatom aus zwei 6_1 - und zwei 6_2 -Elektronen. Aus der Ähnlichkeit der Spektren zu schließen, dürfte auch beim Zinn die Gruppe der vier fünfquantigen Elektronen aus zwei 5_1 - und zwei 5_2 -Elektronen bestehen. Es liegt nahe, auch für Germanium und Silicium den analogen Schluß zu ziehen, doch sind hier die Spektren noch zu wenig bekannt, um diesen Schluß begründen zu können. Bei Kohlenstoff sind dagegen nach Bohr die vier zweiquantigen Elektronen sicher alle in 2_1 -Bahnen gebunden.

Die Absorptionsversuche im Bleidampf förderten nun bei höheren Temperaturen noch eine Reihe von Absorptionslinien zutage, die

¹⁾ Es ist merkwürdig und zunächst unverständlich, daß die Linien $\nu = 2p_4 - 3d_1$ und $\nu = 2p_4 - 4d_2$, deren Wellenlängen man berechnen kann, bisher nicht beobachtet sind, wie überhaupt die Kombinationsbeziehungen im Bleispektrum Eigentümlichkeiten aufweisen, die bisher nicht vollständig geklärt sind. Wir wollen aber auf diesen Punkt nicht näher eingehen, da von der ausführlichen Publikation von Herrn Thorsen sicher weitere Angaben hierüber zu erwarten sind.

²⁾ F. L. Mohler, P. D. Foote und H. F. Stimson, *Scient. Pap. Bur. of Standards* 15, 723, 1919.

nicht von dem Term $2p_1$ als Anfangszustand der Absorption ausgehen, sondern deren Auftreten so zu erklären ist, daß bei höheren Temperaturen sich ein Teil der Atome bereits in angeregten, hier speziell den den Termen $2p_3$, $2p_2$ und $2p_1$ entsprechenden Zuständen befindet. In der Tabelle 1 sind die Linien, die bei wachsender Temperatur allmählich beobachtbar werden, angegeben; wo bekannt, ist die Serienbezeichnung nach Thorsen hinzugefügt.

Tabelle 1.

Temperatur ° C	Wellenlänge	Serien- bezeichnung	Temperatur ° C	Wellenlänge	Serien- bezeichnung
900	{ 2613,7 2614,2	{ $2p_3 - 3d_2$ $2p_3 - 3d_3$	etwa 1100	{ 2873,4 4058,0	{ $2p_2 - 3d_3$ $2p_2 - 2s$
1000	{ 3639,7 3683,6	{ $2p_3 - 2s$ $2p_5 - 2s(?)$	etwa 1200	{ 3240,3 3262,5 2443,9 2446,3 2577,3 ¹⁾ 2663,3	{ $2p_1 - 4d_2$ $2p_1 - 4d_3$? $2p_3 - 3s$ $2p_2 - X_1$ $2p_2 - X_2$
etwa 1100	{ 2802,1 2823,3	{ $2p_2 - 3d_1$ $2p_2 - 3d_2$			

Man sieht, daß bei wachsender Temperatur, wie zu erwarten, zunächst die stärksten von $2p_3$, dann die von $2p_2$ und schließlich sogar zwei von $2p_1$ ausgehende Linien erscheinen. Bei letzteren ist es auffällig, daß nicht die ersten Glieder der entsprechenden Serien $\nu = 2p_2 - 3d_2$ und $\nu = 2p_2 - 3d_3$, sondern die zweiten Glieder dieser Serien beobachtet werden, doch ist dies im Einklang mit den Intensitätsverhältnissen in Emission, wo nach Kayser und Runge die zweiten Linien größere Intensität haben als die ersten. Die Linien 2577 und 2663 gehören zu der zweiten Gruppe der von Kayser und Runge angegebenen Linien mit konstanten Frequenzdifferenzen und gehen in Absorption deshalb sicher von dem Term $2p_2$ aus. Die in der Tabelle mit X_1 und X_2 bezeichneten Terme berechnen sich zu $X_1 = 10373$ und $X_2 = 11625 \text{ cm}^{-1}$, sind aber bisher nicht in Termfolgen eingeordnet. Von besonderem Interesse ist die Linie $\lambda = 3683,6$, weil sie eine der stärksten Linien des Pb-Spektrums ist. Da sie nahezu bei derselben Temperatur wie $\lambda = 3639,7$ erscheint, muß sie wohl von einem Term in Absorption ausgehen, der $2p_3$ benachbart ist. In der kurzen Mitteilung in den Naturwissenschaften war schon die Vermutung ausgesprochen, daß sie in Absorption von einem neuen Term $2p_5$ ausgeht und nach $2s$ führt, also als $2p_5 - 2s$ zu deuten wäre. $2p_5$ berechnet sich dadurch

¹⁾ Die Linie 2577,3 wurde nur auf einer Platte genau erkannt.

zu $2p_5 = 51677 \text{ cm}^{-1}$. Die Richtigkeit dieser Einordnung wird gestützt durch weitere von Meissner¹⁾ gefundene Kombinationen von meist ultraroten Linien. Merkwürdig bleibt jedoch, daß dieser Term außer mit $2s$ mit keinem der sonst bekannten Terme des Pb-Spektrums kombiniert. Wir möchten daher diese Einordnung nur mit Vorbehalt wiedergeben. Auch weitere von Meissner¹⁾ gefundene sehr merkwürdige Gesetzmäßigkeiten zeigen deutlich, daß noch vieles im Pb-Spektrum ungeklärt ist. Bei den Versuchen, hier weiter Klarheit zu schaffen, scheint es mir wichtig, auf folgende Überlegung hinzuweisen. Nach dem Sommerfeld-Kosselschen Verschiebungssatz muß das Funkenspektrum des Pb dem Bogenspektrum des Tl-Atoms analog sein. Dem Normalzustand des Tl-Atoms entspricht (vgl. Fig. 4 der Arbeit 1) der Term $2p_2$, diesem energetisch benachbart ist aber der Term $2p_1$, und zwar ist der diesem Term entsprechende Zustand metastabil. Bei Abtrennung des 82. Elektrons vom Pb-Atom wird sich also normalerweise das Pb^+ -Ion in einem Zustand befinden, der dem Term $2p_2$ des Tl-Atoms entspricht. Es kann das Pb^+ -Ion aber auch in den metastabilen Zustand kommen, der dem Term $2p_1$ des Tl-Atoms analog ist. Wenn sich das 82. Elektron an dies metastabile Pb^+ -Ion anlagert, so haben wir ein zweites Bogenspektrum des Pb-Atoms zu erwarten, und wenn nach Anlagerung desselben im Innern die Konfiguration des Ions von dem dem $2p_1$ -Term entsprechenden Zustand in den dem $2p_2$ -Term entsprechenden übergeht, so sind Linien zu erwarten, die den bei den Erdalkalien gefundenen Liniengruppen $p p'$ und dd'^2) in ihrer Entstehung analog sind. Sicherlich wird die genaue Untersuchung des Zeemaneffektes über diese und andere Fragen, die bisher noch offen geblieben sind, entscheidenden Aufschluß geben.

Von Interesse ist es, festzustellen, bei welchen Drucken des Dampfes die Absorption beginnt, bemerkbar zu werden. Es hängt dieser Druck natürlich nicht nur von der Länge des Absorptionsrohres, sondern auch von der Güte und dem Auflösungsvermögen des verwendeten Spektralapparates ab, so daß die Angaben hierüber nur eine dementsprechende Bedeutung haben und keineswegs das Äußerste dessen, was sich in dieser Hinsicht erreichen ließe, darstellen. Die Absorption der Linie 2833 beginnt bei 550°C bemerkbar zu werden. Der Dampfdruck des Bleies ist neuerdings bis zu sehr tiefen Temperaturen hinab von Egerton³⁾ gemessen und es ergibt sich für

1) K. W. Meissner, l. c.

2) R. Götze, Ann. d. Phys. **66**, 285, 1921. Die Erklärung dieser Liniengruppen gab Bohr. Vgl. hierzu auch G. Wentzel, Phys. ZS. **24**, 104, 1923.

3) A. C. Egerton, Proc. Roy. Soc. (A) **103**, 469, 1923.

$t = 550^{\circ}\text{C}$ der Wert $p = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg.}$ Man sieht, daß schon sehr kleine Drucke genügen, um die Absorption bemerkbar zu machen.

Die bei höheren Temperaturen erscheinenden Linien werden von angeregten Atomen absorbiert. Den Partialdruck p' dieser angeregten Atome kann man berechnen nach der Formel

$$p' = p \cdot e^{-\frac{E}{kT}},$$

wo p den Gesamtdruck bei der absoluten Temperatur T und E die Anregungsenergie bedeutet, die sich aus der Differenz der Terme des unangeregten und angeregten Atoms leicht berechnen läßt. Es ergibt sich, daß bei 900°C , wo die von $2p_3$ ausgehenden Linien $\lambda = 2613,7$ und $2614,2$ eben in Absorption bemerkbar werden, der Partialdruck der im Zustand $2p_3$ befindlichen Bleiatome $2 \cdot 10^{-5} \text{ mm}$ ist. Es ergibt sich also dieselbe Größenordnung wie für die Linie $\lambda = 2833$. Für den Partialdruck der bei 1100° im Zustand $2p_2$ befindlichen Atome ergibt sich der etwas größere Wert von $12 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg.}$ Berechnen wir schließlich den Partialdruck der bei 1200° im Zustande $2p_1$ befindlichen Atome, so ergibt sich selbst unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Temperatur des Rohres in der Mitte etwas höher gewesen sein wird, als an der Stelle, wo sie gemessen wurde, der erstaunliche Wert von $55 \cdot 10^{-8} \text{ mm}$. Da die Linien $\lambda = 3240$ und $\lambda = 3262$ auf mehreren Platten vorhanden und sicher zu identifizieren waren, so muß man annehmen, daß diese Linien für den Nachweis durch Absorption besonders empfindlich sind, daß also die Übergangswahrscheinlichkeit besonders groß ist. Außerdem ist zu bedenken, worauf mich Herr Prof. Franck aufmerksam machte, daß bei 1200° der Gesamtdruck im Rohre bereits groß, etwa 20 bis 30 mm ist, wodurch die Linien verbreitert und für den Nachweis in Absorption empfindlicher werden.

Außer Blei wurde nun noch eine Anzahl weiterer Metalle auf ihre Absorption im Dampfzustand untersucht. Wir geben hier die Resultate:

Zinn. Im Zinndampf gelang es, mit dem Absorptionsrohr von 15 cm Länge von 1050° an drei Absorptionslinien nachzuweisen, und zwar $\lambda = 3009,2$, $\lambda = 2863,4$ und $\lambda = 2706,6^2$). Alle drei sind aber auch bei 1150 bis 1200° nur sehr schwach, und da der Dampfdruck des Zinns bei diesen Temperaturen immerhin schon einige zehntel Milli-

¹⁾ Das Verhältnis der statistischen Gewichte der beiden Zustände ist gleich 1 gesetzt, da es sich hier ja nur um eine Berechnung der Größenordnung der fraglichen Drucke handelt.

²⁾ Auf einigen Platten scheint bis 1150° auch die Linie $\lambda = 2840,1$ ganz schwach in Absorption vorhanden zu sein.

meter beträgt, so ist anzunehmen, daß die hier gefundenen Absorptionslinien nicht von unangeregten Sn-Atomen, sondern bereits von angeregten absorbiert werden. Dies ist sehr wahrscheinlich für die Linien $\lambda = 3009,2$ und $\lambda = 2706,6$, weil sie zu den auch bei Sn von Kayser und Runge gefundenen Linien mit konstanten Schwingungsdifferenzen gehören, und zwar zu der dritten Gruppe dieser Linien, von der wir in Analogie zum Blei annehmen müssen, daß sie in Absorption von einem Anregungszustand ausgehen, der dem Term $2p_3$ bei Pb entsprechen würde und der also dem Normalzustand energetisch am nächsten steht. Die Linie $\lambda = 2863$ gehört nicht zu dieser Gruppe. Vorläufig wurden keine weiteren Versuche unternommen, diese Linie einzuordnen oder weitere Kombinationsbeziehungen aufzufinden. Aus dem Resultat dieser Absorptionsversuche möchten wir schließen, daß die eigentlichen Absorptionslinien bei Sn weit im Ultravioletten, wohl sicher jenseits $\lambda = 2350 \text{ \AA.-E.}$ liegen und sich daher bei der vorliegenden Anordnung der Beobachtung entzogen haben.

Die Spektren der fünften Vertikalreihe des periodischen Systems sind denen der Elemente der vierten Vertikalreihe sehr ähnlich und auch bei Wismut, Antimon und Arsen haben Kayser und Runge Liniengruppen mit konstanten Schwingungsdifferenzen gefunden. Es lag also nahe, auch diese Elemente auf ihre Absorption zu prüfen. Es wurde untersucht:

Wismut. Es zeigt sich, daß Wismutdampf eine typische Absorptionslinie, nämlich $\lambda = 3067$ besitzt, die bereits von etwa 650° an beobachtbar wird und sich mit wachsender Temperatur verstärkt und verbreitert. Das Auffinden weiterer Absorptionslinien, besonders solcher, die bei höheren Temperaturen erscheinen, wird aber dadurch unmöglich gemacht, daß sich alsbald starke Banden in der Gegend von 2600 , 2900 und bei höheren Temperaturen auch im Sichtbaren entwickeln, die bald so stark und ausgedehnt werden, daß sie kontinuierliche Absorption über den größten Teil des Spektrums geben. Fig. 2 gibt ein Spektrogramm bei der Temperatur von 930° , auf dem die Absorptionslinie 3067 und Entwicklung eines Bandensystems bei etwa 2800 \AA.-E. zu sehen ist. Es kann mit großer Wahrscheinlichkeit behauptet werden, daß diese Banden nicht von Verunreinigungen herrühren, da Präparate ganz verschiedener Herkunft auch bei sorgfältiger Destillation im Vakuum wieder dieselben Bandensysteme ergaben. Es ist daher anzunehmen, daß es sich hier um die Absorption von Wismutmolekülen handelt, und zwar muß bereits ein erheblicher Bruchteil der Teilchen mehratomig verdampfen. Dieser Befund ist im Einklang mit der allgemeinen Tendenz der Elemente

aus den höheren Vertikalreihen des periodischen Systems, im Dampfzustande mehratomig zu sein. Andererseits sind sicher nach Ausweis der Absorption auch Atome im Dampfzustande vorhanden. Auf die Einordnung der gefundenen Absorptionslinie in das Spektrum möchten wir hier nicht näher eingehen, weil darüber im Göttinger Physikalischen Institut Untersuchungen im Gange sind, die bald veröffentlicht werden. Es kann aber als sicher angesehen werden, daß die Linie $\lambda = 3067$ vom Bi-Atom im Normalzustande absorbiert wird.

Antimon zeigte nur Banden und starke kontinuierliche Absorptionsgebiete, die bald den größten Teil des Spektrums bedeckten. Absorptionslinien konnten nicht gefunden werden. Obwohl hier nicht mit Sicherheit

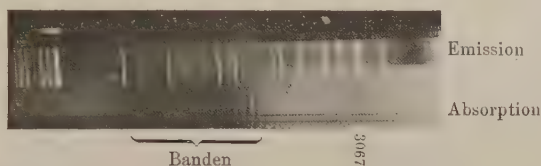


Fig. 2. Oberer Teil: Wismut-Bogenspektrum.

Unterer Teil: Absorptionsspektrum in Wismutdampf bei 930°C .

behauptet werden kann, daß keine Verunreinigungen vorhanden waren, so spricht dieser Befund doch dafür, daß auch Antimon im Dampfzustand wesentlich mehratomig ist.

Die Erfahrungen bei Cu und Ag ließen es nicht aussichtslos erscheinen, auch an die schwer schmelzbaren Metalle heranzugehen. Einen Erfolg haben wir dabei zu verzeichnen bei

Mangan. Im Mangan konnten zwei Triplets in Absorption beobachtet werden. Und zwar erscheint bereits von etwa 850° an das Triplet $\lambda = 2794,82$, $\lambda = 2798,27$ und $\lambda = 2801,07$ und von etwa 880° an das Triplet $\lambda = 4030,76$, $\lambda = 4034,07$ und $\lambda = 4034,49$. Bei wachsender Temperatur nimmt die Absorption in beiden Gruppen stark zu. Fig. 3 gibt die Photometerkurve ¹⁾ einer bei 1150° gemachten Aufnahme. Da das Absorptionsrohr vorher für Pb benutzt und noch etwas Pb zurückgeblieben war, so erschienen auch die Pb-Absorptionslinien. Man sieht in dem linken Teil die $\lambda = 2833$ entsprechende Absorptionsbande und im rechten Teil das Triplet $\lambda = 2794$, 2798 und 2801 mit scharfen Absorptionslinien. Die kleine Zacke an der

¹⁾ Die Platte wurde mit dem registrierenden Photometer des Einstein-Turmes photometriert. Herrn Dr. Freundlich bin ich hierfür sehr zu Danke verpflichtet.

rechten Seite von der Tripletlinie $\lambda = 2801$ rührt von der Pb-Linie $\lambda = 2802,1$ her.

Die in Absorption beobachteten Mn-Linien sind nun gerade die, die nach der Serieneinordnung von Catalán¹⁾ zu erwarten sind. Das Triplet $\lambda = 2794$, $\lambda = 2798$, $\lambda = 2801$ ist nach Catalán das Grundglied der eigentlichen Hauptserie des Mangans $\nu = 1S - 2P_i$, wobei die Terme S und P_i zu den Liniengruppen gehören, die nach den neuesten Untersuchungen von Landé²⁾ und Back³⁾ ein Sextett bilden. Das Triplet $\lambda = 4031$, $\lambda = 4033$ und $\lambda = 4034$ gehört zu derselben Gruppe und trägt bei Catalán die Bezeichnung $1S - (2P_i + C)$.

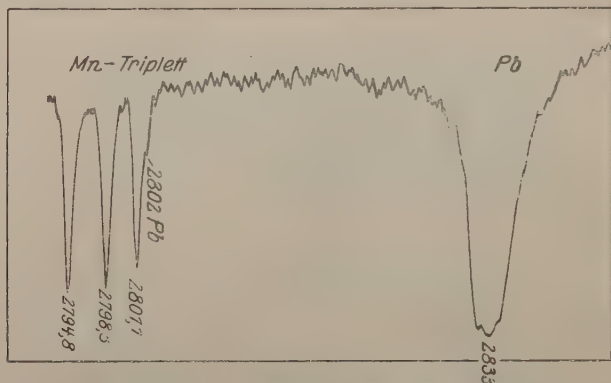


Fig. 3. Photometerkurve des Absorptionsspektrums zwischen $\lambda = 2793$ und $\lambda = 2850$ in einem Gemisch von Pb- und Mn-Dampf bei 11500°C .

Dies Triplet führt also in Absorption von demselben Term $1S$ nach drei Termen ($2P_i + C$), die um den Betrag $C = 10967,71\text{ cm}^{-1}$ größer sind als die Terme $2P$, aber eine kleinere Term aufspaltung ΔP haben als die Terme $2P_i$, so daß man sie normalerweise nicht als zu dieser P -Term-Folge gehörig auffassen kann. Die Bedeutung dieser Terme ist noch nicht völlig geklärt, vergleiche jedoch hierzu die Überlegungen von G. Wentzel⁴⁾. Jedenfalls geht aus den Absorptionsversuchen zweifellos hervor, daß der Term $1S$ dem Dauerzustand des Mn-Atoms entspricht, so wie es Catalán aus seiner Serieneinordnung schon richtig geschlossen hat. Außer den beobachteten Linien wäre nach Catalán noch eine Gruppe von zwei Linien, nämlich $\lambda = 5394,7$, $\nu = 1S - 2p_2$ und $\lambda = 5432,6$, $\nu = 1S - 2p_3$ zu erwarten. Die

¹⁾ Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **223**, 127, 1922.

²⁾ A. Landé, ZS. f. Phys. **15**, 189, 1923.

³⁾ E. Back, ebenda **15**, 206, 1923.

⁴⁾ G. Wentzel, l. c.

Linien führen in Absorption vom Term $1S$ nach den Termen p , die nach Landé und Back einem System von Oktetts zugehören. Es gelang bisher nicht, diese Linien in Absorption nachzuweisen, doch ist dabei zu bedenken, daß die Dispersion des verwendeten Quarzspektrographen in diesem Spektralgebiet sehr klein und dieser deshalb für den Nachweis von feinen Absorptionslinien wenig geeignet ist. Die Versuche sollen erneut aufgenommen werden, sobald ein geeigneter Spektralapparat zur Verfügung steht. Sicher ist aber, daß die Absorption dieser beiden Linien sehr viel geringer ist, als bei den beobachteten Triplets, was hier ohne Zweifel auf die geringe Übergangswahrscheinlichkeit von $1S$ nach den Termen p_i zurückzuführen ist.

Die Tatsache, daß die genannten Triplets schon von 850° an erkennbar sind, läßt den Schluß zu, daß der Dampfdruck des Mangans bei dieser Temperatur schon von der Größenordnung von 10^{-5} mm Hg sein muß. Da der Schmelzpunkt des Mangans bei etwa 1220° liegt, so gehört Mn sicher zu den Elementen, die bereits unterhalb ihres Schmelzpunktes einen merklichen Dampfdruck besitzen.

Vorläufige Versuche mit Cr, Fe und Ni führten bei den erreichbaren Temperaturen bisher zu keinem Ergebnis, doch sind die diesbezüglichen Versuche noch nicht abgeschlossen.

Zusammenfassung.

Es werden Absorptionsversuche in Metaldämpfen ausgeführt in der Weise, daß die Metalle in einem evakuierten Quarzrohr mit planparallelen Endplatten in einem elektrischen Ofen erhitzt werden und die Absorption einer kontinuierlichen, vom Sichtbaren bis etwa 2350 \AA -E. ins Ultraviolette reichenden Lichtquelle beim Durchgang des Lichtes durch das Quarzrohr mit einem Quarzspektrographen untersucht wird. Die Untersuchung ergab folgende Resultate:

- Kupfer: Die Absorption der ersten Glieder der Dublett-Hauptserien $\lambda = 3247$ und $\lambda = 3274$ ist von etwa 1050°C ab nachweisbar.
- Silber: Die Absorption der entsprechenden Linien $\lambda = 3280$ und $\lambda = 3382$ ist von etwa 900° an nachweisbar.
- Gallium: Die ersten Glieder der Nebenserien können für die von dem Term $2p_2$ ausgehenden von 850° an, für die von $2p_1$ ausgehenden von etwa 900° an in Absorption beobachtet werden.

Blei: zeigt eine typische, bereits von 550° an erkennbare Absorptionslinie bei $\lambda = 2833$, die sich bei zunehmender Temperatur stark verbreitert. Die Verbreiterung wird durch Molekülbildung erklärt.

Es gelingt, diese Linie in das Seriensystem von Thorsen einzuordnen, dadurch ergibt sich die Ionisierungsspannung des Pb-Atoms zu 7,38 Volt. Aus der Tatsache, daß dem Normalzustand des Pb-Atoms ein p -Term entspricht, wird geschlossen, daß das 82. Elektron des Pb-Atoms in einer 6_2 -Bahn gebunden wird. Bei höheren Temperaturen erscheinen weitere Bleilinen in Absorption, deren Auftreten sich im Zusammenhange mit dem Seriensystem deuten läßt. Es ergibt sich, daß der Partialdruck der absorptionsfähigen Atome dann, wenn deren Absorption bei der vorliegenden Apparatur gerade bemerkbar wird, von der Größenordnung 10^{-5} mm ist.

Zinn: Es wurden von 1050° an drei Absorptionslinien bei $\lambda = 3009,2$, $\lambda = 2863,4$ und $\lambda = 2706,6$ gefunden.

Wismut: hat eine typische, von 650° an beobachtbare Absorptionslinie bei $\lambda = 3067 \text{ \AA}$ -E. Bei höheren Temperaturen kommen starke Banden heraus, die es wahrscheinlich machen, daß Wismut teilweise mehratomig verdampft.

Antimon: zeigte nur Banden und starke kontinuierliche Absorptionsgebiete.

Mangan: Es gelingt bereits von 850° an, die Absorption zweier Triplets $\lambda = 2794,82$, $\lambda = 2798,27$ und $\lambda = 2801,07$ sowie $\lambda = 4030,76$, $\lambda = 4033,07$ und $\lambda = 4034,49$ nachzuweisen. Es sind dies die Linien, die nach der Serienordnung von Catalán zu erwarten sind.

Das bei den vorstehend beschriebenen Versuchen verwendete Quarzrohr von 30 cm Länge wurde von der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft beschafft. Die zur Durchführung der Arbeit erforderliche Beschaffung weiterer Hilfsapparate sowie die Kosten für die mehrfach notwendige Erneuerung der Endplatten der Quarzrohre wurden bestritten aus Geldmitteln, die vom Japanausschuß der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft zur Verfügung gestellt wurden. Für diese Unterstützung, ohne die die Durchführung der Arbeit unmöglich gewesen wäre, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank sagen.

Potsdam, Astrophysikalisches Observatorium.

Untersuchung der durch Radiumstrahlen hervor- gebrachten Farbänderung von Kristallen mit Hilfe des Ostwaldschen Farbmeßverfahrens.

I. Bestrahlung von farblosem Steinsalz.

Von P. Ludewig und F. Reuther in Freiberg in Sachsen.

Mit elf Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1923.)

Die Untersuchungen über die Farbänderungen von Kristallen bei Einwirkung radioaktiver Strahlen [Doelter¹⁾, Stefan Meyer²⁾, Przibram³⁾ u. a.] bezogen sich bisher zumeist auf eine qualitative Bestimmung der Verfärbung. Wir haben uns das Ziel gesetzt, quantitative Beziehungen über die Schnelligkeit, Art und Stärke der Verfärbung festzulegen, und teilen im folgenden die Ergebnisse der ersten Versuche an Steinsalz mit.

Will man zu einer quantitativen Messung der Verfärbung übergehen, so hat man a) eine genaue Dosierung der Strahlung anzustreben und b) die Farbmessung nach einer Methode durchzuführen, die eine zahlenmäßige Festlegung des Farbwertes gestattet. Die im folgenden beschriebenen Versuche sind unter diesen beiden Gesichtspunkten unternommen worden.

Die bisherigen Dosierungsmethoden sind sehr roh. Doelter¹⁾ hat bei seinen Versuchen zumeist den Kristall neben das Radiumpräparat gelegt, ohne auf die räumliche Inhomogenität des Strahlenfeldes Rücksicht zu nehmen. Während er anfangs die in Seidenpapier gewickelten Kristallproben um ein Präparat von 1 g reinem Radiumchlorid herumwickelte und diese Anordnung in die Radiumkassette der Wiener Akademie einlagerte, die noch andere Präparate — im ganzen fast 3 g Ra-Chlorid — enthielt, legte er später die Kristalle „in unmittelbare Nähe des Radiumpräparates“, wobei er sich bemühte, die Objekte „gleichmäßig um das Radium herum zu gruppieren“. Stefan Meyer⁴⁾ berichtet, daß er seine Objekte „in der unmittelbaren Nähe eines Präparates von 1 g nahezu reinem Ra-Chlorid“

¹⁾ Doelter, Das Radium und die Farben. Dresden 1910. Wien. Ber. **129** [2a], 9. Heft, 1920.

²⁾ St. Meyer, Phys. ZS. **10**, 483, 1909. St. Meyer und Przibram, ZS. f. phys. Chem. **100**, 384, 1922.

³⁾ Przibram, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **3**, 1, 1922.

⁴⁾ l. c.

untergebracht habe¹⁾. Um eine Dosierung zu erzielen, die vergleichbare und jederzeit wieder herstellbare Dosiswerte liefert, haben wir die unten beschriebene besondere Bestrahlungsapparatur benutzt.

Zur Farbmessung haben wir bei unseren Versuchen das Ostwaldsche Farbmeßverfahren angewendet, bei dem die Farben durch den Farbton, den Weiß- und Schwarzgehalt festgelegt werden. Wie sich bei unseren Versuchen herausstellte, ist dies Meßverfahren durchaus geeignet, um die Änderungen, die durch die Bestrahlungen eintreten, zahlenmäßig mit genügender Genauigkeit festlegen und damit das Verhalten mehrerer zugleich bestrahlter Stücke vergleichen zu können. Wir sind Herrn Geheimrat v. Lagorio von der Dresdener „Werkstelle für Farbkunde“ zu großem Danke verpflichtet, daß er uns bei der Anwendung des Ostwaldschen Farbmeßverfahrens auf unsere Kristallstücke gelegentlich beraten und unterstützt hat.

Dosierung.

Zu unseren Versuchen stand ein Radiumpräparat zur Verfügung, das nach Eichung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt eine γ -Strahlung von 40,68 mg Ra-Element besitzt. Da das Präparat für andere Zwecke nicht benötigt wurde, konnte es ausschließlich für die Verfarbungsversuche verwendet werden.

Zur Erreichung einer einwandfreien Dosierung tauchen bei der Bestrahlung von Kristallen alle Schwierigkeiten auf, die in der γ - bzw. β -Strahlentherapie bekannt sind. Von Friedrich und Glasser²⁾ sind für das γ -Strahlenfeld Messungen bei Anwendung verschieden angeordneter Radiumpräparate ausgeführt worden. Ihre Darstellung mit Hilfe von Isodosenkurven zeigt, wie außerordentlich inhomogen das γ -Strahlenfeld in der Nähe eines Radiumpräparates ist. Eine rohe Dosierung, wie sie bisher bei den Bestrahlungsversuchen von Kristallen verwendet worden ist, kann daher nur zu recht rohen Ergebnissen führen, besonders dann, wenn zwischen der β - und γ -Strahlung der verwendeten Präparate kein Unterschied gemacht wird.

¹⁾ Während der Zusammenstellung der von uns ausgeführten Versuche erschien eine quantitative Untersuchung von Maria Bělár (Wien. Ber. **132** [2a], 1. und 2. Heft, 1923), die die Farbänderung mit Hilfe eines Spektrophotometers gemessen hat. Auf die Dosierung ist auch von ihr kein besonderer Wert gelegt worden. Die Versuche sind mit einem schwachen (73 mg) und mit einem starken (611 mg) Radiumpräparat ausgeführt worden. „Zwischenstufen der Intensität wurden hergestellt, indem das zu verfärbende Mineral nicht direkt an das Präparat, sondern in gewissem Abstände davon (z. B. 9 und 12 mm) gelegt wurde.“

²⁾ Friedrich und Glasser, ZS. f. Phys. **11**, 93, 1922.

Unter Berücksichtigung der in der β - und γ -Strahlentherapie gewonnenen Erfahrungen wurde von uns nach mehreren Vorversuchen eine besondere Bestrahlungsapparatur hergestellt. Dabei haben uns folgende Gesichtspunkte geleitet: Die Apparatur mußte in einem im Keller aufgestellten Geldschrank Platz finden, in dem sich noch ein zweites Radiumpräparat von etwa 30 mg Ra-Element befand (Fig. 1), das in einem oberen Fache des Geldschrankes lag. Es war

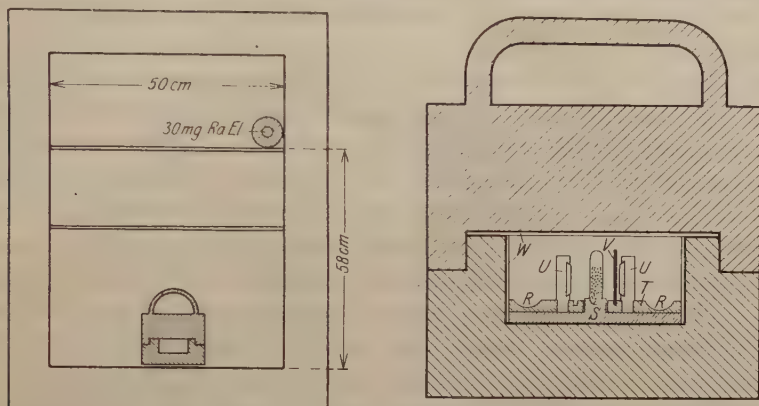


Fig. 1.

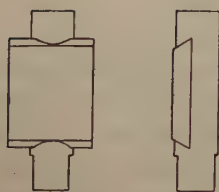


Fig. 3.

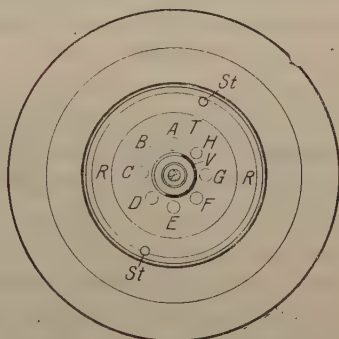


Fig. 2.

nötig, die Strahlung dieses Präparates so abzuschirmen, daß sie für die Bestrahlung der Kristalle nicht in Frage kam. Das 30 mg-Präparat wurde daher möglichst entfernt aufgestellt und mit einer dicken Bleihülle umgeben.

Die Kristalle mußten so in das Strahlenfeld gesetzt werden, daß sie alle die gleiche Dosis erhielten. Jedes Stück durfte nur so dick sein, daß auch innerhalb desselben Kristallstückes das Strahlenfeld hinreichend homogen war. (Die Dicke der Kristalle wurde daher auf 2 mm beschränkt.)

Es sollte sowohl eine Bestrahlung mit der ungefilterten Strahlung als auch mit der γ -Strahlung allein möglich sein. (Um die β - und die weichen γ -Strahlen abzuschirmen, wurde ein Messingfilter von 1,5 mm Wandstärke benutzt.)

Die nach diesen Gesichtspunkten gebaute Bestrahlungsapparatur zeigt Fig. 2. Sie ist in einer Bleibüchse untergebracht, die seitlich und am Boden eine Stärke von 3 cm besitzt. Der obere Deckel hat eine Stärke von 5 cm, um die noch aus der Bleihülle austretende Strahlung des oben im Geldschrank liegenden 30 mg-Präparats möglichst abzuschirmen. Innerhalb der Bleibüchse ist ein Hohlraum von 7 cm Durchmesser und 3,5 cm Höhe für den Einbau des Radiumpräparats und der Kristallstücke frei. Auf dem Boden dieses Hohlraums liegt eine Hartgummischeibe *S* mit einer zentralen Erhöhung, auf der das Radiumpräparat mit etwas Klebwachs befestigt ist. Das Präparat ist in einem dünnwandigen Glasröhrchen untergebracht, das eine Länge von 20 mm und einen Durchmesser von 5,7 mm besitzt. Die Substanzmenge nimmt $\frac{3}{4}$ des Hohlraums des Röhrchens ein. Auf der Hartgummischeibe *S* sitzt eine zweite Hartgummischeibe *T*, die mit Löchern *A, B, C, D, E, F, G, H* versehen ist. In diese Löcher passen Hartgummistifte *U* hinein, deren Form Fig. 3 wiedergibt. Sie besitzen eine schlitzförmige Aussparung, in welche die zu bestrahlenden Kristalle eingesetzt werden. Sämtliche Kristalle stehen in der gleichen Entfernung von 10 mm von der Achse des Radiumpräparats im Kreise um das Präparat herum. Da volle Symmetrie vorhanden ist, erhalten alle Stücke die gleiche Strahlendosis. Zwischen Präparat und Kristall kann ein Messingschirm *V* eingeschoben werden, der eine Dicke von 1,5 mm besitzt und die aus dem Präparat austretenden β - und weichen γ -Strahlen vollständig abschirmt. Hinter dem Schirm ist also nur die homogene, harte γ -Strahlung des RaC wirksam. Es wurde bei dem Hauptversuch so bestrahlt, daß die Hälfte der Kristalle die volle Strahlung des Präparats, also β - und γ -Strahlung, die andere Hälfte die gefilterte Strahlung, also nur harte γ -Strahlung erhielt.

Die Hartgummischeibe *T* mit den Kristallen kann mit den beiden Hartgummistiften *St* nach Öffnen des Bleikastens bequem herausgehoben werden, während das Radiumpräparat unberührt auf seinem Sockel stehen bleibt.

In die Rinne *R* werden Chlorcalciumstücke gelegt, um das Innere der Bleibüchse auszutrocknen. Die Temperatur im Kellerraum, in dem der Geldschrank steht, ist ungefähr konstant und beträgt etwa 13° C.

Bei der Bestrahlung in dieser Bleibüchse spielt naturgemäß die Sekundärstrahlung eine wichtige Rolle. Um die weichen β -Strahlen,

die an den Innenwänden der Bleibüchse erzeugt werden, abzuschirmen, wurde der ganze Innenraum durch eine Preßspanschicht *W* von 1 mm Dicke abgedeckt. Dagegen ist es nicht möglich, bei dieser Anordnung auch die sekundäre harte γ -Strahlung der Wandung auszuschalten. Sie überlagert sich der primären γ -Strahlung. Da aber sämtliche Kristalle zum Radiumpräparat und zur Bleibüchse vollkommen symmetrisch stehen, so erhalten sie alle die gleiche Sekundärstrahlendosis. Ihre Verfärbungsstärken sind daher direkt miteinander vergleichbar.

Anfangs haben wir Kristalle von der Größe 6×8 mm benutzt. Davon ließen sich acht Stücke in die Apparatur einsetzen. Es zeigte sich aber, daß derartig kleine Kristalle sich nur schwer mit der Ostwaldschen Apparatur messen ließen. Für den Hauptversuch wurden daher Kristalle von der Größe 11×14 mm benutzt. Zu gleicher Zeit lassen sich jedoch nur vier Kristalle dieser Größe bestrahlen. Die Dicke der Kristalle betrug, wenn nichts anderes angegeben, 2 mm. Die Zurichtung der Steinsalzstücke geschah in der Weise, daß aus einem großen, vollkommen klaren Steinsalzstück Plättchen von ungefähr 2 mm abgespalten wurden. Aus diesen wurden dann mit dem Schraubenmikrometer Stücke von genau 2 mm Dicke herausgesucht und auf die für die Hartgummihalter passende Größe gebracht. Es wurde besonderer Wert darauf gelegt, daß die benutzten Stücke schlierenfrei waren.

Farbmessung.

Bei dem Ostwaldschen Farbmeßverfahren handelt es sich um die Bestimmung

1. des Farbtones,
2. des Weißgehaltes,
3. des Schwarzgehaltes.

Sämtliche drei Messungen wurden zunächst mit einem Ostwaldschen Chrometer ausgeführt. Jedoch zeigte es sich bald, daß bei der geringen Fläche, welche die Objekte darboten, die Bestimmung des Weiß- und besonders des Schwarzgehaltes mit dieser Apparatur sich nur ungenau durchführen ließ, und daß sich zu einer genauen Bestimmung des Weiß- und Schwarzgehaltes die Anschaffung eines Halbschattenphotometers¹⁾ nötig machte.

Bei dem unten beschriebenen Hauptversuch wurde daher zur Bestimmung des Farbtones das Chrometer mit eingesetztem Polarisations-

¹⁾ W. Ostwald, Physikalische Farbenlehre, S. 80. Leipzig 1919.

farbenmischer¹⁾, zur Bestimmung des Weiß- und des Schwarzgehaltes das Halbschattenphotometer benutzt.

Zur Bestimmung des Farbtones wurde der Kristall bei den ersten Vorversuchen in Aufsicht gemessen, d. h. der Kristall wurde auf ein Blättchen Normalweiß gelegt, das uns von Herrn Geheimrat v. Lagorio zur Verfügung gestellt worden war, und dann in der üblichen Weise mit dem Chrometer gemessen. In den späteren Versuchen wurde dagegen der Kristall in der Durchsicht gemessen, und zwar in folgender Anordnung:

In der Fig. 4 ist *a* der die Gegenfarbe enthaltende Farbstreifen, der sich unterhalb des Bleches *b* verschieben läßt. *w* ist ein Blättchen

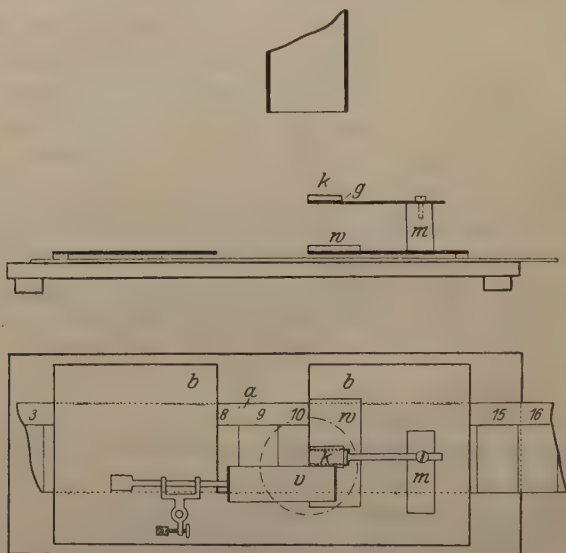


Fig. 4.

Normalweiß, das an den rechten Rand des Ausschnittes gelegt wird. Der zu messende Kristall *k* wird auf eine kleine Messinggabel *g* gelegt, die auf einem Messingblock *m* befestigt ist, und zwar in solcher Höhe, daß der Kristall 2 cm oberhalb des Normalweißblattes liegt. In der gleichen Höhe wie der Kristall befindet sich das Vergleichsgrau *v*, das in bekannter Weise zu den Messungen verwendet wird. Diese Anordnung macht es möglich, in der Durchsicht zu messen, ohne daß störende Schatten auftreten. Die Genauigkeit der Farbtone messung war hinreichend.

¹⁾ W. Ostwald, Physikalische Farbenlehre, S. 156. Leipzig 1919.

Die Bestimmung des Weiß- und des Schwarzgehaltes mit dem Chrometer hatte, wie erwähnt, bei den Vorversuchen nur für den Weißgehalt einigermaßen befriedigende Ergebnisse, während der Schwarzgehalt sich nur schwer messen ließ. Da jedoch eine genaue Bestimmung des Schwarzgehaltes zur Berechnung des Gehaltes an Vollfarbe unerlässlich ist, mußte auch der Schwarzgehalt zuverlässig bestimmt werden. Es wurde daher ein Halbschattenphotometer beschafft, das in folgender Weise für die Messung des Weiß- und Schwarzgehaltes vorbereitet wurde:

Von der rechten Seite fällt (s. Fig. 5a) durch zwei unabhängig voneinander verstellbare rechteckige Öffnungen das Licht auf zwei Normalweißblätter w_1 und w_2 . Während das von dem einen Normalweißblatt w_2 reflektierte Licht ohne Absorption in den Photometerkopf gelangt, ist in dem Strahlengang auf der anderen Seite ein

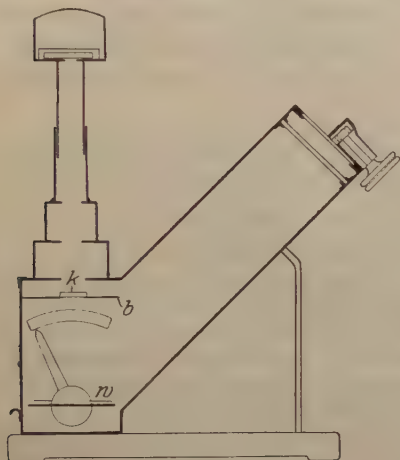


Fig. 5a.

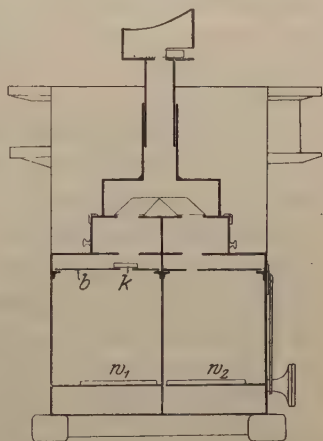


Fig. 5b.

schwarzes Blech w eingesetzt, das eine rechteckige Aussparung von der Größe der Kristalle trägt. k ist der Kristall, der über diese Öffnung gelegt wird (vgl. Fig. 5a und 5b). Da die Blende dicht unter dem Prisma des Photometerkopfes sitzt, tritt, wie wiederholte Messungen bei nicht aufgelegtem Kristall ergeben haben, durch die Blende allein keine Verminderung der Beleuchtungsstärke ein. In dem Kopf des Photometers sind oberhalb des Okulars die Farbfilter (Sperr- bzw. Paßfilter) anzubringen, die zur Bestimmung des Weiß- bzw. Schwarzgehaltes dienen.

Bei der Messung der verfärbten Steinsalzkristalle wurden zur Bestimmung des Weißgehaltes die üblichen Filter 3 und 3a, zur Be-

stimmung des Schwarzgehaltes dagegen ein Paßfilter verwendet, das für diesen besonderen Zweck von Herrn Geheimrat v. Lagorio hergestellt worden war.

Vorversuche.

Vor Beginn der quantitativen Messungen wurden die Doelter'schen Ergebnisse kontrolliert. Es zeigte sich, daß farbloses Steinsalz und Kunzit sich besonders leicht verfärben, und daß in diesen Kristallen die Färbung genügend lange haltbar ist, um einwandfrei gemessen werden zu können. Die farblosen Steinsalze färbten sich in allen Fällen bernsteingelb, während der rosa Kunzit über eine farblose Phase grün wurde. Der Kunzit wäre für quantitative Messungen gut geeignet, wenn sich dem nicht die große Härte des Kristalls entgegenstellte. Es war nicht möglich, aus dem Kunzit planparallele Stücke von der Form herzustellen, die für die Versuche nötig waren. Das ließ sich ohne Schwierigkeit bei dem leicht spaltbaren Steinsalz machen. Dieses wurde deswegen für die ersten Versuche gewählt.

Versuche mit Sylvin zeigten, daß Sylvin sich gleichfalls stark und schnell, und zwar violett verfärbt. Die Verfärbung ist aber unter dem Einfluß des Tageslichts nicht haltbar, sondern bildet sich, wie die folgenden Versuche zeigen, schnell wieder zurück.

Mit der beschriebenen Apparatur wurden acht farblose Sylvinstücke gleicher Herkunft ohne Filter bestrahlt. Nach vier Tagen war ein starkes Violett eingetreten, das der Nummer 38 *gc* des Ostwald'schen Farbkörpers entspricht, also ein erstes Veil mit einem mittleren Weiß- und geringem Schwarzgehalt. Nach vier Tagen wurden die acht Kristalle im Dunkeln aus der Bleibüchse herausgenommen und in lichtdicht verschlossenen Kästen verwahrt.

Kasten I wurde in einem hellen Zimmer sofort geöffnet und die Kristalle am Fenster dem Licht ausgesetzt. Nach etwa 2 Minuten waren sie wieder vollkommen entfärbt.

Kasten II wurde in demselben Zimmer geöffnet und der Kristall bei viel geringerer Beleuchtung — im Hintergrunde des Zimmers — dem Tageslicht ausgesetzt. Die Entfärbung verlief viel langsamer. Nach 10 Minuten war noch Farbe erkennbar, nach 30 Minuten war der Kristall vollkommen entfärbt.

Kasten III wurde 30 Minuten lang geschlossen gehalten, so daß der Kristall nicht durch Licht beeinflußt werden konnte. Bei der Öffnung nach 30 Minuten war die Farbe noch vollkommen vorhanden.

Kasten IV wurde einen Tag lang bei Zimmertemperatur lichtdicht geschlossen gehalten. Bei der Öffnung zeigten sich die Stücke stark entfärbt, doch war die Farbe noch deutlich erkennbar und verschwand dann schnell.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Violett-färbung des Sylvins sich im Licht schnell zurückbildet und daß auch bei Lichtabschluß bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit eine Rückbildung eintritt.

Der Sylvin eignet sich deshalb für die von uns gemachten Versuche nicht.

Es wurde daher zu Versuchen mit Steinsalz übergegangen, wozu die in der Tabelle 1 beschriebenen Steinsalzsorzen verwendet wurden.

Tabelle 1.

Zusammenstellung der verfärbten Steinsalzsorzen.

Nr.	Fundort
1	Gewerkschaft „Burbach“ bei Helmstedt (Prov. Sachsen), Steinsalzabbau 4. Südstrecke, 360 m-Sohle.
8	Gewerkschaft „Burbach“ b. Helmstedt, Steinsalzabbau Südfeld, 360 m-Sohle.
16	Deutsche Solvaywerke.
20	Deutsche Solvaywerke.
22	Gewerkschaft „Rossleben“ bei Rossleben a. d. Unstrut, Hauptförderstrecke nach Osten, 400 m-Sohle.
25	Gewerkschaft „Neu-Sollstedt“ bei Sollstedt.

In einem ersten Vorversuch, dessen Bestrahlungsdauer im ganzen 138 Tage betrug, wurden sechs verschiedene Steinsalzsorzen von der Größe 6×8 mm ohne Anwendung eines Messingfilters bestrahlt. (Bei diesen Vorversuchen war der Sekundärstrahlenschutz in der Bleibüchse noch nicht angebracht.) In allen Fällen ergaben sich als Farbton die Nummern 7 und 8 des Ostwaldschen hundertteiligen Farbkreises (bernsteingelb). Damit ist erwiesen, daß unter gleichen Bedingungen die verwendeten Steinsalzsorzen sich bezüglich des Farbtones vollkommen gleich verhielten.

Tabelle 2.

Vorversuch 1: Weißgehalt mittels Chrometer in Aufsicht gemessen.
Bestrahlungsdauer: 138 Tage (begonnen am 1. 2. 22).

Datum	Zahl der Tage	Nr. 1 (Dicke 2,07 mm)	Nr. 8 (Dicke 2,08 mm)	Nr. 16 (Dicke 2,37 mm)	Nr. 20 (Dicke 2,0 mm)	Nr. 22 (Dicke 2,19 mm)	Nr. 25 (Dicke 2,4 mm)
3. 2. 22	2	42	40	34	48	40	40
7. 2. 22	6	30	28	26	30	30	32
11. 2. 22	10	23	28	18	30	24	23
16. 2. 22	15	20	18	17	18	18	19
24. 2. 22	23	18	18	18	17	18	18
15. 3. 22	42	15	15	12	14	15	15
19. 6. 22	138	6	8	6	8	8	8

Tabelle 3. Vorversuch 1: Farbton, Weiß- und Schwarzgehalt mittels Chrometer in Aufsicht gemessen. Bestrahlungsdauer: 25 Tage (begonnen am 2. 10. 22). Dicke: je 2 mm. *A* und *E* Steinsalz Nr. 1. *B* und *F* Steinsalz Nr. 22. *C* und *G* Steinsalz Nr. 16. *A*, *B* und *C* abgeschirmt.

	4. 10. 22 (2 Tage)	6. 10. 22 (4 Tage)	8. 10. 22 (6 Tage)	10. 10. 22 (8 Tage)	13. 10. 22 (11 Tage)	17. 10. 22 (15 Tage)	20. 10. 22 (18 Tage)	24. 10. 22 (22 Tage)	27. 10. 22 (25 Tage)
<i>A</i> (1) . .	noch nicht meßbar	7 65 10	7 65 10	7 65 10	7 60 10	7 60 10	7 55 10	7 50 10	7 50 10
<i>B</i> (22) . .	"	7 65 10	7 65 10	7 60 10	7 55 10	7 50 10	7 45 10	7 45 10	7 45 10
<i>C</i> (16) . .	"	7 70 10	7 70 10	7 70 10	7 65 10	7 60 10	7 55 10	7 50 10	7 50 10
<i>E</i> (1) . .	6 55 15	7 40 15	7 40 15	7 35 15	7 30 15	7 30 15	7 25 15	7 25 15	7 25 15
<i>F</i> (22) . .	7 55 10	8 35 10	8 30 10	8 30 10	8 25 10	8 25 10	8 20 10	8 20 10	8 15 10
<i>G</i> (16) . .	6 65 10	7 45 10	7 35 10	7 35 10	7 35 10	7 35 10	7 35 10	7 35 10	7 30 10

Anmerkung: Die erste der drei Zahlen in den Vertikalreihen bezeichnet den Farbton, die zweite den Weiß-, die dritte den Schwarzgehalt.

In der Tabelle 2 ist ferner die Veränderung des Weißgehalts eingetragen, der mit dem Chrometer in der Aufsicht gemessen wurde. Auch hier zeigte sich ein annähernd gleiches Verhalten aller bestrahlten Steinsalzsorsten. Die Abnahme des Weißgehalts ist anfangs sehr stark und geht später langsam vor sich, ohne jedoch innerhalb der Bestrahlungsdauer einen Grenzwert zu erreichen. Die Zahlen für die verschiedenen Kristalle dieser Versuchsreihe lassen sich nicht direkt miteinander vergleichen, weil die Dicke der Kristallstücke verschieden war.

Der zweite Vorversuch wurde bei einer Bestrahlungsdauer von 25 Tagen auch nur mit Verwendung des Chrometers durchgeführt. Bei diesem Versuch wurden nur drei Steinsalzsorsten, 1, 22 und 16 der Tabelle 1, verwendet. Jede Steinsalzsorte wurde mit und ohne Messingfilter zu gleicher Zeit bestrahlt. Die Ergebnisse enthält die Tabelle 3. Die Zahlen in der ersten Vertikalreihe geben den Farbton, die Zahlen in der zweiten den Weißgehalt, die Zahlen in der dritten Vertikalreihe den Schwarzgehalt an. Die Bestimmung des Schwarzgehaltes war, wie erwähnt, mit dem Chrometer äußerst schwierig. Auch hier zeigte es sich, daß in allen Fällen der Farbton ungefähr derselbe war. Der Weißgehalt änderte sich mit der Bestrahlungsdauer stark, während der Schwarzgehalt — soweit er sich mit dem Chrometer messen ließ — konstant blieb.

Bemerkenswert ist der Unterschied zwischen den direkt und den unter Einschaltung des Messingfilters bestrahlten Kristallen, der in dem unten beschriebenen Hauptversuch noch deutlicher zum Ausdruck kommt.

Hauptversuch.

Nach der Beschaffung des Halbschattenphotometers wurde die Hauptversuchsreihe mit farblosen Steinsalzen begonnen, bei der die Steinsalzstücke eine Größe von 11 × 14 mm hatten.

Es wurden dafür die Steinsalzsor ten 1 und 16 der Tabelle 1 ausgewählt, und zwar wurde je ein Steinsalzstück jeder Sorte der vollen Strahlung und je eins der durch 1,5 mm-Messingfilter abgeschirmten Strahlung ausgesetzt. Die Kristalle wurden vor der Bestrahlung und nach 2, 4, 7, 11, 16, 25, 39 und 56 Tagen mit dem Halbschattenphotometer auf ihren Weiß- und Schwarzgehalt und mit dem Chrometer auf ihren Farbton untersucht.

Tabelle 4.

Hauptversuch: Beispiel einer Einzelmessung (in Durchsicht).
5. Messung am 13. 6. 23 (nach 16 Tagen).
A und *E* Steinsalz Nr. 1. *C* und *G* Steinsalz Nr. 16. *E* und *G* abgeschirmt.
Farbton (mittels Chrometer): *A*: 7, *C*: 7, *E*: 7, *G*: 7. — Weiß- und Schwarzgehalt (mittels Halbschattenphotometer):

		Kristall rechts eingelegt			Kristall links eingelegt			Durchschnitt	Farbgehalt
<i>A</i> {	Weißgehalt...	42	41	41	43	39	40	41,0 Proz.	} 30,2 Proz.
	Schwarzgehalt	27	27	29	31	27	32	28,8 "	
<i>C</i> {	Weißgehalt...	43	45	45	44	46	48	45,2 "	} 27,3 "
	Schwarzgehalt	28	25	25	28	30	29	27,5 "	
<i>E</i> {	Weißgehalt...	62	61	59	62	55	57	59,3 "	} 14,0 "
	Schwarzgehalt	25	26	24	28	27	30	26,7 "	
<i>G</i> {	Weißgehalt...	58	60	61	58	55	56	58,0 "	} 16,5 "
	Schwarzgehalt	26	25	27	27	22	26	25,5 "	

Die Tabelle 4 zeigt als Beispiel die Ergebnisse einer Einzelmessung. Die Kristalle *A* und *E* sind von dem Steinsalz Nr. 1, die Kristalle *C* und *G* von dem Steinsalz Nr. 16 abgespalten worden. *E* und *G* wurden mit Messingfilter abgeschirmt, *A* und *C* direkt bestrahlt. Bei der Messung des Weiß- und Schwarzgehaltes wurde jeder Kristall in das Halbschattenphotometer einmal oberhalb des rechten und einmal oberhalb des linken Normalweißblättchens auf die rechteckige Aussparung des Bleches gelegt. Bei jeder Lage des Kristalls wurden

drei Messungen — im ganzen also je sechs — ausgeführt, die in der siebenten Vertikalreihe zu einem Mittelwert vereinigt worden sind. Als Farbton ergab sich in allen Fällen Nr. 7 des Ostwaldschen Farbkreises. In der letzten Vertikalreihe ist dann der Gehalt an Vollfarbe, der die Summe der Zahlen für den Weiß- und Schwarzgehalt zu 100 ergänzt, aufgezeichnet.

In der Haupttabelle 5 sind die Mittelwerte, die auf diese Weise gefunden worden sind, in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer übersichtlich zusammengestellt. Für jeden Kristall sind drei Vertikalreihen angegeben. In der ersten Vertikalreihe stehen die Zahlen für den Weißgehalt, in der zweiten die Zahlen für den Schwarzgehalt und in der dritten die Zahlen für den Gehalt an Vollfarbe.

Tabelle 5.
Zusammenstellung der gemessenen Werte
an Weiß-, Schwarz- und Farbgehalt.

	A			C			E			G		
	Weiß- gehalt	Schwarz- gehalt	Farb- gehalt	Weiß- gehalt	Schwarz- gehalt	Farb- gehalt	Weiß- gehalt	Schwarz- gehalt	Farb- gehalt	Weiß- gehalt	Schwarz- gehalt	Farb- gehalt
Bei der Einlage	75,5	24,5	—	73,3	26,7	—	74,0	26,0	—	73,5	26,5	—
Nach 2 Tagen	58,2	28,2	13,6	56,5	27,5	16,0	66,8	27,2	6,0	64,5	27,8	7,7
" 4 "	52,8	29,0	18,2	52,5	34,3	13,2	64,2	27,2	8,6	64,0	27,8	8,2
" 7 "	46,5	26,3	27,2	49,2	30,7	20,1	61,2	25,8	13,0	62,8	26,5	10,7
" 11 "	43,0	26,3	30,7	47,5	29,0	23,5	59,5	26,8	13,7	60,5	26,2	13,3
" 16 "	41,0	28,8	30,2	45,2	27,5	27,3	59,3	26,7	14,0	58,0	25,5	16,5
" 25 "	37,5	28,2	34,3	41,7	29,8	28,5	57,5	26,2	16,3	57,7	24,3	18,0
" 39 "	33,0	30,0	37,0	35,0	33,0	32,0	56,5	26,7	16,8	57,2	26,3	16,5
" 56 "	29,7	33,7	36,6	32,5	35,3	32,2	53,3	28,8	17,9	55,8	28,7	15,5

Die Zahlen der Tabelle 5 sind in der graphischen Darstellung der Figg. 6 bis 9 bis zum 25. Bestrahlungstage veranschaulicht. Die Kurven *a* geben den Weißgehalt und entsprechen den Zahlen der ersten Vertikalreihe der Tabelle 5. Die Kurven *b* geben den Schwarzgehalt und entsprechen den Zahlen der zweiten Vertikalreihe. Aus der Tabelle 5 und den Kurven *b* ergibt sich, daß der Schwarzgehalt Schwankungen zeigt, die zum Teil innerhalb der Meßfehler liegen. Eine geringe Zunahme des schwierig meßbaren Schwarzgehalts ist trotz dieser Schwankungen bei den direkt bestrahlten Kristallen unverkennbar, während sie bei den nur mit γ -Strahlung verfärbten Kristallen innerhalb der Meßfehler bleibt. Wir möchten auf Grund der bisherigen Versuche noch nicht entscheiden, ob der Schwarzgehalt sich tatsächlich ändert. Die Kristalle unserer Hauptversuchs-

reihe werden zunächst noch weiter bestrahlt und sollen noch längere Zeit wiederholt gemessen werden. Die Kurven *c* in den Figg. 6 bis 9, welche die Zunahme des Gehalts an Vollfarbe veranschaulichen, sind für die ersten 25 Tage unter der Annahme gezeichnet, daß der Schwarzgehalt konstant ist. Zu diesem Zweck ist aus den erhaltenen Zahlen für den Schwarzgehalt ein Mittelwert gebildet und mit ihm der Gehalt an Vollfarbe errechnet worden. Dadurch fallen für die Kurven *c* die

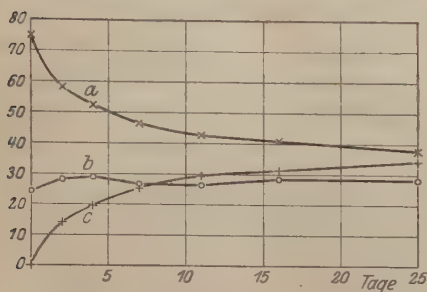


Fig. 6.

Steinsalz A direkt bestrahlt.

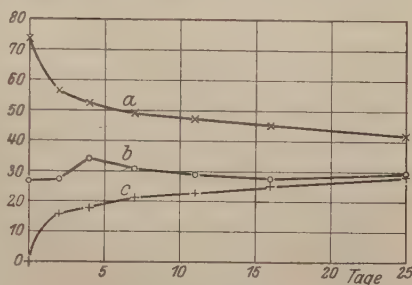


Fig. 7.

Steinsalz C direkt bestrahlt.

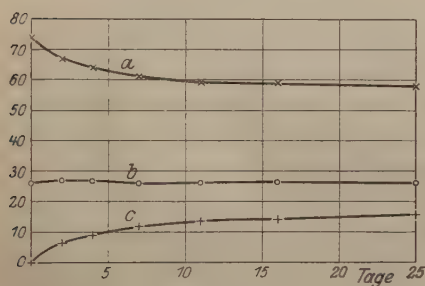


Fig. 8.

Steinsalz E abgeschirmt.

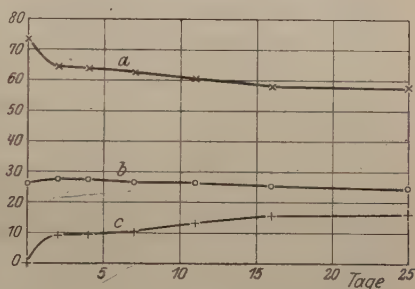


Fig. 9.

Steinsalz G abgeschirmt.

Schwankungen, die sich bei der Messung des Schwarzgehalts ergeben haben, und die mindestens zum Teil auf Meßfehlern beruhen, fort.

In der Fig. 10 ist die Änderung des Weißgehalts in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer für die ganze Zeit von 56 Bestrahlungstagen für das direkt bestrahlte Steinsalz Nr. 1 dargestellt. Aus dieser Figur und den Figg. 6 bis 9 geht hervor, daß sich der Weißgehalt anfänglich sehr stark und später nur langsam ändert. Ein Grenzwert konnte bei der Bestrahlungsdauer von 56 Tagen nicht festgestellt werden. Innerhalb dieser Zeit ist also ein Sattwert nicht erreicht worden.

Entsprechend der Abnahme des Weißgehalts nimmt der Gehalt an Vollfarbe anfangs schnell, später langsam zu. Eine Einstellung

auf einen Sattwert ist auch hier innerhalb der Bestrahlungsdauer von 56 Tagen nicht eingetreten.

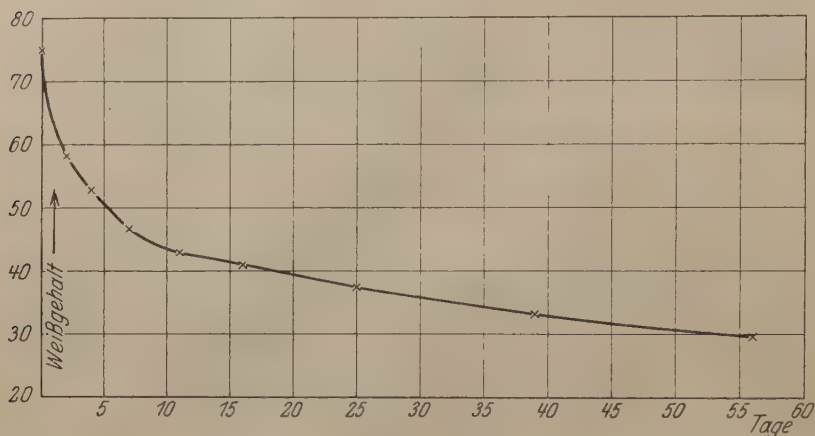


Fig. 10.

Wie die Figg. 6 bis 9. zeigen, ist bei den abgeschirmten Kristallen die Änderung des Weißgehalts bei weitem nicht so stark wie bei den direkt bestrahlten, doch nimmt auch hier der Weißgehalt anfangs schnell ab, um sich später nur langsam zu ändern.

Vergleicht man die direkt bestrahlten Kristalle mit den abgeschirmten Kristallen (Fig. 11), so fällt der große Unterschied in der Schnelligkeit der Verfärbung ins Auge.

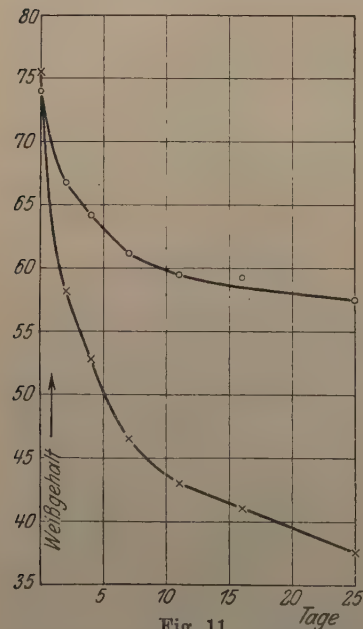


Fig. 11.

×× direkt bestrahlt. ○○ abgeschirmt.

Da bei den direkt und den mit Filter bestrahlten Kristallen der Farbton derselbe und nur die Stärke der Änderung verschieden ist, so ist daraus zu schließen, daß die β -Strahlen bei der Verfärbung keinen wesentlich anderen Effekt hervorrufen als die γ -Strahlen. Wahrscheinlich beruht die Verfärbung auf der Wirkung von bewegten Elektronen, also bei den β -Strahlen auf der Wirkung der

primären β -Strahlung, bei den γ -Strahlen auf der Wirkung der sekundär im Kristall erzeugten β -Strahlung.

Zusammenfassung.

1. Zur quantitativen Messung der Farbänderung von Kristallen unter der Einwirkung von Radiumstrahlen wurde a) eine genaue Dosierung der Strahlung, b) die Farbmessung nach dem Ostwaldschen Farbmeßverfahren durchgeführt.

2. Zur Erreichung einer genauen Dosierung wurden acht bzw. vier Kristalle in einer Bleibüchse um ein Radiumpräparat von 40,68 mg Radiumelement in 1 cm Entfernung herumgruppiert, so daß alle die gleiche Strahlendosis erhielten. Es war möglich, die β -Strahlung durch ein Messingfilter abzuschirmen. Weiche Sekundärstrahlung wurde nach Möglichkeit abgeschirmt.

3. Bei der Farbmessung nach dem Ostwaldschen Farbmeßverfahren wurde die Bestimmung des Farbtons mit dem Chrometer, die Bestimmung des Weiß- und Schwarzgehalts mit dem Halbschattenphotometer ausgeführt. Die von Ostwald angegebenen Apparate wurden für die besonderen Aufgaben der Kristallmessung eingerichtet.

4. Vorversuche ergaben, daß farbloses Steinsalz und Sylvin sich besonders schnell verfärben. Sylvin färbt sich stark violett, ist aber für quantitative Messungen nicht brauchbar, da die Farbe am Tageslicht schnell wieder verschwindet. Die Hauptversuche wurden daher mit farblosem Steinsalz ausgeführt, dessen Verfärbung sehr lange haltbar ist und im Dunkeln innerhalb einer Beobachtungsdauer von mehreren Monaten unverändert bleibt.

5. Sechs Sorten von farblosem Steinsalz verschiedener Herkunft, die unter gleichen Bedingungen bestrahlt wurden, ergaben ein gleiches Verhalten hinsichtlich ihrer Verfärbung.

6. In allen Fällen ergab sich beim farblosen Steinsalz nach der Verfärbung als Farbton Nr. 7 bis 8 des Ostwaldschen Farbkreises.

7. Die Verfärbung vollzog sich in der Weise, daß der Weißgehalt anfangs sehr schnell, später nur langsam abnahm, ohne jedoch innerhalb der Bestrahlungsdauer von 56 Tagen einen Grenzwert zu erreichen. Der Schwarzgehalt blieb nahezu konstant. Der Gehalt an Vollfarbe nahm dementsprechend anfänglich schnell, später immer langsamer zu, ohne innerhalb der Bestrahlungsdauer einen Grenzwert zu erreichen.

8. Die mit β - und γ -Strahlen und die nur mit harten γ -Strahlen verfärbten Kristalle zeigten qualitativ gleiches Verhalten. Stärke und Schnelligkeit der Verfärbung waren bei Abschirmung der β - und

weichen γ -Strahlung wesentlich geringer als bei der ungefilterten Strahlung.

Bei der Ausführung der beschriebenen Versuche wurden wir von verschiedenen Seiten unterstützt. Besonderen Dank schulden wir Herrn Geheimrat v. Lagorio von der Dresdener „Werkstelle für Farbkunde“. Von den in Tabelle 1 genannten Salzbergwerken wurden uns große, klare Steinsalzstücke für die Bestrahlungsversuche überlassen. Die zum Einbau der Bestrahlungsapparatur verwendete Bleibüchse wurde uns von der Firma Bleiindustrie A.-G. vorm. Jung & Lindig, Freiberg i. S., kostenlos, das Halbschattenphotometer von der Firma Janke & Kunkel, Köln a. Rh., zu einem ermäßigten Preise überlassen. Das Ostwaldsche Chrometer wurde aus der „Lugau-Oelsnitzer-Notspende für die Bergakademie Freiberg“, das Halbschattenphotometer aus einer Spende der „Gesellschaft der Freunde der Bergakademie“ beschafft.

Allen Spendern sind wir zu großem Dank verpflichtet.

Radium-Institut der Bergakademie Freiberg i. S., Juli 1923.

Zur lichtelektrischen Leitfähigkeit des Zinnobers.

Von **B. Gudden** und **R. Pohl** in Göttingen.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1923.)

§ 1. Die lichtelektrische Leitfähigkeit des Zinnobers (HgS) ist 1915 von M. Volmer¹⁾ gefunden. Über die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit liegen drei Veröffentlichungen vor:

I. Gudden und Pohl, *ZS. f. Phys.* **2**, 361, 1920.

II. H. Rose, ebenda **3**, 174, 1920.

III. Gudden u. Pohl, *Phys. ZS.* **23**, 417, 1922.

In ihrem allgemeinen Verlauf stimmen die Kurven überein: ein sehr ausgeprägtes Maximum beim Einsatz der optischen Absorptionsbande. Im einzelnen bestehen jedoch Abweichungen, die erheblich außerhalb der Versuchsfehler liegen.

Die Aufklärung dieser Abweichungen bildet den ersten Gegenstand der vorliegenden Mitteilung (§ 2).

Die dabei besprochenen Tatsachen geben gleichzeitig die Erklärung des eigentümlichen Einflusses der elektrischen Feldstärke auf das Bild der spektralen Verteilung: wir hatten die Tatsache gefunden: daß an pulverförmigem Kristallmaterial (auch Phosphoren!) das Hervortreten ausgesprochener Maxima an hohe elektrische Felder geknüpft ist²⁾ (§ 3).

Endlich behandeln wir in § 4, inwieweit die Beobachtungen an Zinnober mit der Gültigkeit des Quantenäquivalentgesetzes vereinbar sind.

§ 2. Die unter I und II angeführten spektralen Verteilungen stammen noch aus der Zeit, in der man nichts vom lichtelektrischen Primärstrom wußte. Sie beziehen sich daher auf den gesamten lichtelektrischen Strom, für den bei den gewählten Versuchsbedingungen der Sekundärstrom den wesentlichen Anteil geliefert hat. Reiner Primärstrom liegt erst der Reihe III zugrunde.

Im Fall des reinen Primärstromes hängt die spektrale Verteilung, bezogen auf gleiche absorbierte Lichtenergie, nur vom Gange der optischen Absorption ab. Bezogen auf gleiche auffallende Lichtenergie ist außerdem die Schichtdicke maßgebend. Hingegen sind Lichtintensität und benutzte Spannung für das Bild der spektralen Verteilung ohne Einfluß.

¹⁾ M. Volmer, *ZS. f. Elektrochemie* **21**, 113, 1915.

²⁾ B. Gudden und R. Pohl, *ZS. f. Phys.* **2**, 181, 1920, **5**, 176, 1921.

Fig. 2a zeigt ein Beispiel. Es bezieht sich auf einen Kristall von 1,35 mm Schichtdicke. Der Primärstrom ist auf gleiche auffallende Lichtenergie bezogen. Dies Bild der spektralen Verteilung gilt sowohl für Längsfeld als auch für Quersfeld.

Man findet einen steilen Anstieg von 640 bis 613 $m\mu$ entsprechend dem Wachsen der optischen Absorption. Dann folgt trotz weiteren Wachsens der Absorption der bekannte jähe Abfall, sobald die Absorptionskonstante die Größenordnung 1 mm^{-1} überschreitet. Bei etwa 606 $m\mu$ wird Zinnober der verwendeten Schichtdicke völlig undurchsichtig.

Ganz anders liegt es beim Sekundärstrom. Die als Sekundärstrom zusammengefaßten Erscheinungen äußern sich wie eine Herabsetzung des spezifischen Widerstandes, die durch die Abwanderung

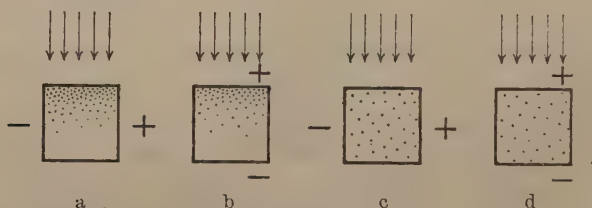


Fig. 1.

Bei gleicher auffallender Lichtenergiedichte und Spannung (Feldstärke) ist der Sekundärstrom vergleichsweise am stärksten bei a, am kleinsten bei c und d.

der primären Träger und dadurch hervorgerufene Gitterstörungen bedingt ist. Der Sekundärstrom bedeutet für die lichtelektrische Kristalleitung etwa dasselbe wie die Stoßionisation für ein durch Licht ionisiertes Gas.

Beim Sekundärstrom hängt das Bild der spektralen Verteilung ebenfalls von Absorption und Schichtdicke ab. Daneben aber noch ganz wesentlich von der verwandten räumlichen Dichte des absorbierten Lichtes und von der benutzten Spannung. Der Sekundärstrom ist um so ausgeprägter, je höher die Spannung und je dichter die Orte der Lichtabsorption in Richtung des Feldes liegen.

Die Fig. 1a bis d erläutern das Gesagte schematisch. Ceteris paribus bildet also der Sekundärstrom im Quersfeld einen größeren Anteil des gesamten lichtelektrischen Stromes als im Längsfeld, und zwar um so mehr, je größer die Lichtenergiedichte ist.

Diese Überlegung erklärt den scheinbaren Widerspruch zwischen den in § 1 erwähnten Beobachtungsreihen I bis III.

Bei genügend niedrigen Feldstärken und Energiedichten erhalten wir im Querfeld wie Längsfeld die oben erwähnte spektrale Verteilung der Fig. 2a.

Erhöht man die Spannung, so tritt Sekundärstrom nicht im ganzen Spektralbereich gleichzeitig auf. Zuerst bei den Wellenlängen, bei denen die räumliche Dichte des absorbierten Lichtes groß wird (entsprechend Fig. 1a), und außerdem noch als Grundlage des Sekundärstromes ein nicht zu kleiner Primärstrom vorhanden ist. Der gemessene gesamte lichtelektrische Strom ($I_p + I_s$) wird also beim Fortschreiten zu kleineren Wellenlängen von einer bestimmten Wellenlänge an wieder wachsen, obwohl der Primärstrom dauernd abnimmt. Erst bei fast verschwindendem Primärstromanteil nimmt auch der Sekundärstrom wieder ab. Fig. 2b zeigt eine Messung, bei der der Sekundärstrom unterhalb $610 \text{ m}\mu$ auftritt und unterhalb $600 \text{ m}\mu$ abnimmt. Man findet hier also zwei Maxima. Steigert man die Spannung weiter, so beginnt der Sekundärstrom schon bei immer geringeren räumlichen Dichten des absorbierten Lichtes, d. h. längeren Wellen. Die für das Auftreten des Sekundärstroms günstigste Wellenlänge bleibt dabei unverändert. Das dem Sekundärstrom entsprechende Maximum vergrößert sich, und wir gelangen schließlich zu der von H. Rose gegebenen spektralen Verteilung 2c, die gegenüber 2a und 2b in stark verkleinertem Ordinatenmaßstab gezeichnet ist. Hier ist allenfalls noch der langwelligste Teil ($\lambda > 625 \text{ m}\mu$) gesättigter Primärstrom allein, während im übrigen der Sekundärstrom den weitaus

Fig. 2a.
100 Volt

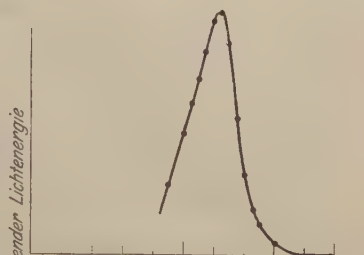


Fig. 2b.
200 Volt

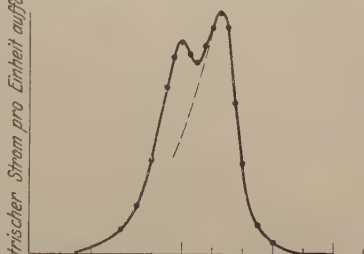
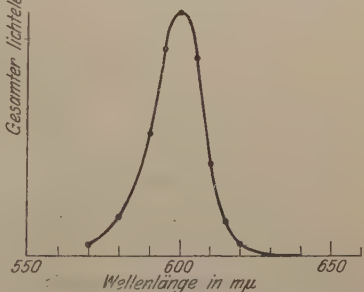


Fig. 2c.
700 Volt



Zinnoberkristall \perp Basis. Querfeld;
Kristalldicke 1,35 mm.

überwiegenden Anteil des Gesamtstromes liefert. Fig. 3 zeigt den Zusammenhang der drei Kurven bei gleichem Ordinatenmaßstab. Man sieht den überragenden Anteil des Sekundärstromes, der ein Maximum ohne weitere physikalische Bedeutung liefert. Damit ist der Zusammenhang der Beobachtungsreihen II und III hergestellt. Die Versuchsbedingungen der Reihe I unterscheiden sich von denen der Reihe II in erster Linie durch eine rund 100fach höhere Intensität des auffallenden Lichtes.

Demgemäß war bei Reihe I der für die Ausbildung des Sekundärstromes günstigste Spektralbereich etwas langwelliger als in Reihe II gelegen.

Da jedoch in Reihe I das Maximum mit breiten Spektralbereichen von rund $10\text{ m}\mu$ Breite, überdies in nur einfacher Zerlegung, durchgemessen ist, ist der Form der Kurve I nicht allzuviel Genauigkeit beizumessen. Auch die nicht unwesentliche Kristallorientierung wurde damals noch nicht berücksichtigt.

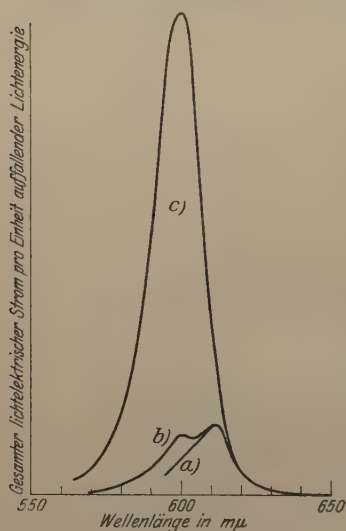


Fig. 3.

Zusammenfassend sehen wir, daß am gleichen Zinnoberkristall je nach Spannung und Lichtintensität spektrale Verteilungen des gesamten lichtelektrischen Stromes merklich verschiedener Art willkürlich erhalten werden können. Solche nicht auf Primärstrom beschränkten Messungen haben freilich nach unserer heutigen Kenntnis nicht mehr physikalischen Wert als die zahlreichen entsprechenden Messungen an Selen, Antimonglanz usw.

§ 3. Im Zusammenhang mit dieser Überlagerung von Primär- und Sekundärstrom in wechselndem Betrag je nach Energiedichte und Spannung stehen auch unsere früher beschriebenen Beobachtungen über das „Heraustreten selektiver Maxima“ in hohen elektrischen Feldern.

Wie wir schon mitteilten, ist diese Erscheinung durchaus an Pulver oder allgemeiner Strombahnen mit Grenzflächen und veränderlichen Querschnitten geknüpft.

Die Erklärung ist folgende: Unterbrochene Strombahnen, Grenzflächen usw. setzen den Primärstrom stark herab; die Verschiebungs-

wege der abgespaltenen Ladungen werden zu Bruchteilen der Kondensatordicke. Merkliche Ströme können wir also nur bei Abnahme des spezifischen Widerstandes beobachten.

Im lichtelektrischen Gesamtstrom überwiegt daher durchaus der sekundäre. Für die Ausbildung des Sekundärstromes gibt es aber, wie wir in § 2 sahen, einen günstigsten Wellenlängenbereich, nämlich hohe Absorption bei nicht zu kleiner Primärwirkung. Mit steigender Feldstärke wächst daher der lichtelektrische Gesamtstrom in diesem Bereich stärker als in den beiderseits benachbarten Spektralgebieten.

Die gleichen Überlegungen machen auch verständlich, warum sich bei den Phosphoren die langwelligen d -Maxima der Phosphoreszenzerregung als Maxima der lichtelektrischen Leitfähigkeit nachweisen lassen¹⁾. Die d -Gebiete sind nach Walter²⁾ Gebiete selektiver Absorption. Es ist also die Konzentration des absorbierten Lichtes in diesen größer als in den beiderseits benachbarten. Damit sind die Bedingungen für das bevorzugte Auftreten von Sekundärstrom in diesem Spektralbereich gegeben, solange die Lichtabsorption im Grundmaterial gering ist. Liegt ein d -Gebiet hingegen schon bei so kurzen Wellen, daß hohe Absorptionskonstanten des Grundmaterials die Ausbildung lichtelektrischer Leitfähigkeit überhaupt verhindern, so läßt sich auch das d -Gebiet nicht mehr nachweisen.

Unerklärt lassen wir noch eine Beobachtung: Bei einheitlichen Kristallen nimmt der gesamte lichtelektrische Strom in Spektralgebieten mit Absorptionskonstanten $> 1 \text{ mm}^{-1}$ zu kürzeren Wellen hin dauernd ab. Dabei wird der Primärstrom früher unmeßbar als der Sekundärstrom. Im Gegensatz dazu finden wir bei Pulvern in diesen kurzwelligen Gebieten lichtelektrische Ströme, die verglichen mit den bei langen Wellen gemessenen relativ groß sind. Im Falle eines ZnS-Phosphors beobachteten wir bei ganz schwachen elektrischen Feldern sogar einen linearen Anstieg bis $254 \text{ m}\mu$, während wir nach Beobachtungen am einheitlichen ZnS-Kristall schon zwischen 365 und $313 \text{ m}\mu$ ein völliges Verschwinden des Stromes erwarten konnten. Wir kommen darauf später zurück.

§ 4. Die auf auffallende Lichtenergie bezogenen spektralen Verteilungen des lichtelektrischen Primärstromes haben praktische Bedeutung für die photometrische Verwendung der lichtelektrisch leitenden Kristalle. Bei der großen Fülle dieser Stoffe ist es möglich, für jeden Bereich zwischen etwa $0,2$ bis $1,2 \mu$ ein selektives Photo-

¹⁾ B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **3**, 98, 1920; **4**, 206, 1920.

²⁾ B. Walter, Phys. ZS. **13**, 6, 1912; E. Rupp, Ann. d. Phys. **72**, 81, 1923

meter anzugeben. Das kann z. B. für die Messung von Sterntemperaturen von erheblichem Wert sein.

Vom rein physikalischen Standpunkt aus hat nur eine auf absorbierte Energie bezogene spektrale Verteilung Bedeutung.

In Gebieten schwacher Absorption findet man als spektrale Verteilung die Gerade des Quantenäquivalentgesetzes. Werden die Absorptionskonstanten größer als 1 mm^{-1} , so läßt sich nicht mehr jedes einzelne Plancksche $h\nu$ durch ein Elektron nachweisen, die Ausbeute sinkt mit steigender Absorptionskonstante rasch zu verschwindend kleinen Werten¹⁾. Diese Tatsachen sind für die Deutung der Lichtabsorption in festen Körpern von Wichtigkeit.

Umgekehrt läßt sich auf Grund des Quantenäquivalentgesetzes aus der lichtelektrischen Leitung der Gang der optischen Absorption vielfach auch in solchen Fällen berechnen, in denen die optische Absorptionsmessung an technischen Schwierigkeiten scheitert. Bei optischen Methoden ergeben sich schwache Absorptionen als kleine Differenzen zweier Meßgrößen. Im lichtelektrischen Primärstrom messen wir die Absorption selbst.

§ 5. Beim Zinnober lagen die Verhältnisse sehr ungünstig. Uns standen drei Kristalle zur Verfügung:

- I. Würfel von 2,2 mm Kantenlänge.
- II. Würfel von 1,35 mm Kantenlänge.
- III. Platte 0,78 mm dick, 3×4 mm Fläche.

Alle drei Kristalle ließen im Innern noch einzelne Trübungen erkennen (besonders III), auch blieb die Politur weit hinter der am Diamant und Zinksulfid erreichten zurück. Dies beeinträchtigte die lichtelektrische Messung des Primärstromes, weil nicht alle Elektronen die Elektroden erreichen können, und verhindert die Messung optischer Absorptionskonstanten, soweit sie nicht größer als etwa zwei waren.

Bei rund $620\text{ m}\mu$ verlangt das Quantenäquivalent eine Primärstromausbeute von 2 Coul./cal. Bezogen auf auffallende Lichtenergie wurde gemessen bei I: 1,4 für $615\text{ m}\mu$; II: 0,5 für $620\text{ m}\mu$; III: 0,3 für $617,5\text{ m}\mu$ ²⁾. Aus diesen Ausbeuten berechnet man für die Absorptionskonstanten $\mu_{615} \sim 1,1$, $\mu_{617,5} \sim 0,3$, $\mu_{620} \sim 0,3\text{ mm}^{-1}$. Genaue Werte waren bei den erwähnten Unvollkommenheiten des Materials von vornherein nicht zu erwarten. Es fragte sich nur, ob die gefundenen Zahlen mit dem optischen Befund vereinbar sind.

¹⁾ B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. 17, 331, 1923.

²⁾ Das Licht fiel auf die Basis, so daß zwischen ordentlichem und außerordentlichem Strahl nicht unterschieden werden brauchte.

Um dies festzustellen, haben wir die Absorptionskonstanten wenigstens der stärker absorbierten Wellenlängen von 602 bis 620 μ in folgender Weise zu ermitteln versucht. Wir bestimmten auf Spektrogrammen die Wellenlängen, für die die Plattenschwärzung unmeßbar wurde. Und zwar für die drei verfügbaren Schichtdicken und Belichtungszeiten im Verhältnis 1:10:100.

Die daraus berechneten Absorptionskonstanten sind in Fig. 4 mit \times \square eingetragen. Sie stellen mit Sicherheit obere Grenzwerte dar¹⁾. Denn für die Berechnung ist nur Lichtschwächung durch wahre Absorption angenommen. In Wirklichkeit liegen auch erhebliche Lichtverluste durch Zerstreuung vor. Die erwähnten Unvollkommenheiten der Kristalle traten bei längeren Wellen so in den Vordergrund, daß sich die beobachteten Durchlässigkeiten nicht mehr in der Reihenfolge der Schichtdicken ordneten.

Auf der anderen Seite stellen die lichtelektrisch bei Zugrundelegung des Quantenäquivalentgesetzes gewonnenen Absorptionskonstanten ebenso sicher untere Grenzwerte dar. Infolge der inneren Störungen müssen Elektronenverluste eintreten²⁾. Diese Werte sind in Fig. 4 als Dreiecke eingetragen. Wir betrachten diese Übereinstimmung angesichts der experimentellen und Materialschwierigkeiten als völlig ausreichend.

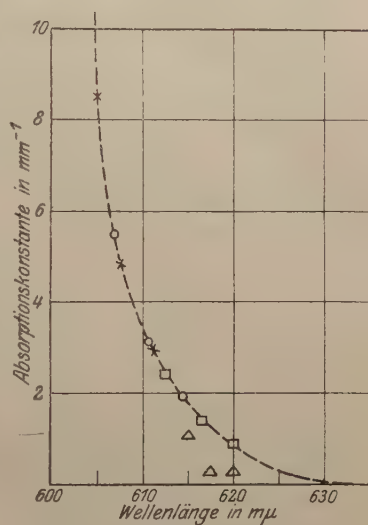


Fig. 4.

$\times J.\lambda = 100$ $\circ J.\lambda = 10$ $\square J.\lambda = 1$

Weiter finden wir, wie bei Diamant und Zinkblende, ein sicheres Zurückbleiben der lichtelektrischen Ausbeute hinter dem Äquivalentwert, wenn die Absorptionskonstanten die Größenordnung 1 über-

¹⁾ Eine Extrapolation der Absorptionskonstanten nach kürzeren Wellen steht im Einklang mit einer Angabe von H. Rose (ZS. f. Phys. **6**, 165, 1921), wonach die spektrophotographische Durchlässigkeitsgrenze für Zinnober (ω) in 0,129 mm Schichtdicke 596 $\mu\mu$ ist; das entspricht $u \sim 50 \text{ mm}^{-1}$. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, wie außerordentlich die Absorption noch wächst in Gebieten, die praktisch keinen Primärstrom mehr zeigen. A. Krückeberg (Dissertation Göttingen 1920) gibt an: $\mu_{550} = 3950 \text{ mm}^{-1}$ und $\mu_{250} = 76000 \text{ mm}^{-1}$.

²⁾ B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **16**, 170, 1923.

schreiten, und ein Unmeßbarwerden des Primärstromes bei der Größenordnung $\mu = 10 \text{ mm}^{-1}$ ¹⁾).

Endlich liegt, wie bei Zinkblende beobachtet, das spektrale Maximum für auffallende Energie um so langwelliger, je größer die Kristalldicke ist.

Diese Messungen an Zinnober sind natürlich kein Beweis für die Gültigkeit des Quantenäquivalents, wie wir ihn am Diamant und Zinkblende haben erbringen können. Sie zeigen aber in ihrer ganzen Ausdehnung so weite Übereinstimmung mit den Befunden an Diamant und Zinkblende, daß wir sie doch als Stütze des Quantenäquivalentsatzes betrachten.

Die Zusammenfassung findet sich in § 1.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, Juli 1923.

¹⁾ Die lichtelektrischen Messungen am Zinnober haben noch die Bedeutung, daß sie genauer erkennen lassen, wie die Abnahme des Primärstromes beim Eintritt ins Absorptionsgebiet verläuft. Bei Diamant und Zinkblende fehlt es in diesen Gebieten an Meßpunkten.

Röntgenspektroskopie. Über die Absorptionsspektren in der *L*-Serie der Elemente La(57) bis Hf(72).

Von D. Coster, Y. Nishina und S. Werner in Kopenhagen.

(Eingegangen am 13. August 1923.)

In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung von Bohr und Coster¹⁾ sind für eine große Anzahl von Elementen die Niveauwerte der Röntgenspektren in einer Tabelle zusammengestellt worden. Es wurde in dieser Abhandlung weiter gezeigt, daß die mit Hilfe dieser Tabelle gezeichneten „Niveaukurven“ gerade an diesen Stellen des periodischen Systems eigentümliche Unregelmäßigkeiten aufweisen, wo nach Bohr eine Ausbildung einer inneren Elektronengruppe im Atom vor sich geht, d. h. in der Nähe der Eisengruppe, der Palladium- und der Platingruppe und in der Umgebung der seltenen Erden. Ein wenig befriedigender Umstand lag aber darin, daß für die Elemente zwischen Ba und W, wo gerade besonders interessante Ergebnisse zutage zu treten schienen, ein sehr großer Teil der benutzten Niveauwerte durch Interpolation ermittelt waren. Es war also sehr erwünscht, zu versuchen, auch für diese Elemente die Niveauwerte so genau wie möglich experimentell festzulegen. Die Emissionslinien der *L*-Serie sind in diesem Gebiet schon früher vollständig ausgemessen worden²⁾. Für die eindeutige Festlegung der Niveauwerte war also eine Bestimmung des Absorptionsspektrums in der *L*-Serie erforderlich. Wir haben deshalb eine Untersuchung der Absorptionsspektren der besprochenen Elemente angefangen und werden im folgenden über die Resultate dieser Arbeit berichten.

Benutzt wurde ein im hiesigen Institute gebauter Vakuumspektrograph für Relativmessungen nach den Angaben von Prof. Siegbahn, der dem Institute freundlichst die benötigten Arbeitszeichnungen überlassen hat. Als Spannungsquelle wurden teilweise zwei hintereinandergeschaltete Hochspannungs-Gleichstrommaschinen von je 6000 Volt, teilweise ein Transformator von 30000 Volt gebraucht. Die Gleichstrommaschinen waren durch einen eingeschalteten Lampenwiderstand von 45 Lampen von je 220 Volt gegen plötzlichen Durchschlag der

¹⁾ N. Bohr und D. Coster, ZS. f. Phys. 12, 342, 1923.

²⁾ E. Hjalmar, ZS. f. Phys. 7, 341, 1921; D. Coster, Phil. Mag. 44, 546, 1922.

Röntgenröhre geschützt. In den Versuchen wurde der Transformator bis zu 20000 Volt und 30 mA belastet. Während des Wechselstrombetriebs wurde ein Glühkathodengleichrichter der Firma Philips in Serie mit der Röntgenröhre angewandt. In der üblichen Weise wurde ein in der gesättigten Lösung eines Salzes des betreffenden Elementes getränktes Seidenpapier in den Strahlengang eingeschaltet. Die sehr reinen Präparate der seltenen Erden wurden dem Institute in freundlichster Weise von Freiherrn Auer von Welsbach zur Verfügung gestellt. Für das Hafniumspektrum wurde ein im hiesigen Institute aus Alvit bereitetes Präparat benutzt, das nach röntgenspektroskopischer und optischer Analyse etwa 98 Proz. Hf und 2 Proz. Zr enthielt. Die L_{II} - und L_{III} -Kanten¹⁾ wurden mit einer Kupferantikathode, welche mit dem zu untersuchenden Elemente überdeckt war, aufgenommen, so daß diese Kanten relativ zu den Linien $L\gamma_1$, bzw. $L\beta_2$ desselben Elementes ausgemessen werden konnten. Für die Kante L_I kann dasselbe Verfahren nicht angewandt werden, da gerade in der Nähe dieser ziemlich schwachen Kante die Emissionslinie $L\gamma_4$ liegt. In diesem Falle wurde eine Wolframantikathode eingesetzt. Diese Kante wurde relativ zu Linien eines anderen Elementes bestimmt (meistenfalls W-, Cu- oder Fe-Linien, die in der Regel auch benutzt waren als Referenzlinien bei der Ausmessung der Linie $L\gamma_4$).

Was die Genauigkeit der erreichten Meßresultate betrifft, möchten wir folgende Bemerkungen einfügen. Bekanntlich ist die Röntgenabsorption ein zusammengesetztes Phänomen: außer der an der Absorptionsgrenze auftretenden sprunghaften Zunahme des im übrigen mit abnehmender Wellenlänge kontinuierlich abnehmenden Absorptionskoeffizienten findet sich gerade an dieser Grenze eine selektive Linienabsorption. Es hängt ganz von der Dicke der absorbierenden Schicht ab, ob das eine Phänomen (der einmalige sprunghafte Anstieg des Absorptionskoeffizienten) oder das andere (Absorptionslinie) am schärfsten zutage tritt. Bei geeigneter Wahl einer sehr dünnen homogenen Schicht ist es uns in einigen Fällen gelungen, eine Platte zu bekommen, welche gar nicht mehr den Eindruck einer plötzlichen Änderung der Absorption an beiden Kanten der Grenze gab, sondern es war nur eine helle Absorptionslinie zu sehen, so wie man diese im optischen Spektrum gewohnt ist. Daß überhaupt eine helle Linie auftritt, ist ein Beweis dafür, daß die Absorptionslinie eine bestimmte Frequenzbreite hat. Doch gab eine genaue Betrachtung der Platte

¹⁾ Es wird hier die in der oben zitierten Arbeit von Bohr und Coster vorgeschlagene Bezeichnungsweise der Kanten benutzt ($L_{III} = L_1$ in der alten Bezeichnungsweise, $L_{II} = L_2$ und $L_I = L_3$).

den Eindruck, daß die Linienbreite in erster Näherung der Spaltbreite entspricht, und daß die wirkliche Frequenzbreite der Linie, die in dem betreffenden Gebiete schwer abzuschätzen ist, ohne große Fehler zu machen, zu vernachlässigen ist. Bei der Ausmessung der Platten wurde auf die Mitte der hellen Linie eingestellt, oder es wurde die scharfe Kante gemessen und nachher eine Korrektion entsprechend der halben Spaltbreite angebracht. Die beiden Verfahren ergaben Werte, die innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmten¹⁾. In der Regel ist der Fehler beim Ausmessen der Kante als kleiner als 0,02 mm anzusehen. Dies entspricht einem Fehler von weniger als 0,5 X-E. in der Wellenlänge. Für die Hafniumkante bedeutet dies einen Fehler von weniger als 0,33 Einheiten in den Frequenzen, im Falle des Lanthans weniger als 0,11 Einheiten. Für die nicht sehr intensive und überdies unscharfe L_{I} -Kante mag in einigen Fällen der Fehler etwas größer sein. Bei Benutzung des Transformators wurde mit einer Expositionszeit von 1 bis 3 Stunden eine gute Platte erhalten. Bei Benutzung der Hochspannungsgleichstrommaschine war wegen der niedrigeren Spannung die Expositionszeit etwa viermal so groß. Wegen des Ausbleibens der Spektren höherer Ordnung waren hier aber in der Regel die Kanten schöner.

In Tabelle 1, 2 und 3 werden die erhaltenen Resultate zusammengestellt²⁾. Die hier gegebenen Werte bedeuten den langwelligen Hauptsprung in der Absorption. Auf einigen mit großer Sorgfalt exponierten Platten konnte noch eine zweite (und vielleicht noch eine dritte schwächere) und nach kurzen Wellenlängen liegende Absorptionslinie wahrgenommen werden. Über diese „Feinstruktur“ der Absorptionskanten und über die eventuell im Gebiete der seltenen Erden auftretenden Anomalien³⁾ in der Absorption wird in einer späteren Abhandlung berichtet werden. In den zwei letzten Spalten sind zum Vergleich erstens die interpolierten Frequenzwerte aus der mehrmals zitierten Arbeit von Bohr und Coster übernommen. Was die L_{II} - und L_{III} -Kante betrifft, so ist hier die Übereinstimmung fast

1) Nur für die ziemlich unscharfe und schwierig auszumessende L_{I} -Kante scheint die Breite der Absorptionslinie wesentlich größer zu sein als die Spaltbreite. Hier wurde die Absorptionsfrequenz nach dem zweiten Verfahren bestimmt.

2) Einige Kanten konnten nicht genau bestimmt werden, weil eine in der Nähe liegende Wolframlinie störend wirkte; es sind dies Hf L_{I} (Wolfram L_{γ_1}), Gd L_{I} (Wolfram L_{α_1}) und Yb L_{II} (Wolfram L_{β_2}).

3) Vergleiche N. Bohr und D. Coster, l. c., S. 373 und D. Coster, Phil. Mag. 44, 546, 1922, S. 571. Vorläufig scheinen die Versuche nicht auf die Existenz einer anomalen Absorptionslinie an der weichen Seite der Hauptkante zu deuten.

Tabelle 1. L_I .

	Glanzwinkel Kalkspat	λ	ν/R	Interpoliert	Cork
72 Hf	10° 11' 34"	1097	830,70	—	—
71 Cp	10 48 34	1136,2	802,05	801,1	—
70 Yb	11 11 53	1176,5	774,55	773,4	778,2
69 Tm	11 36 51	1219,6	747,19	—	—
68 Er	12 3 47	1266,0	719,78	718,1	720,4
66 Dy	13 1 13	1364,8	667,68	666,9	669,1
64 Gd	—	—	—	617,4	619,9
58 Ce	18° 8' 6"	1885,6	483,28	483,0	—
57 La	18 57 52	1968,9	462,85	—	—

Tabelle 2. L_{II} .

	Glanzwinkel Kalkspat	λ	ν/R	Interpoliert	Cork
72 Hf	10° 57' 28"	1151,5	791,37	—	—
71 Cp	11 22 20	1194,5	762,87	763,1	—
70 Yb	—	—	—	735,7	733,7
69 Tm	12° 14' 42"	1284,9	709,23	—	—
68 Er	12 44 0	1334,9	682,62	682,8	682,1
66 Dy	13 45 52	1441,4	632,22	632,3	635,0
64 Gd	14 54 34	1558,7	584,66	584,3	587,9
58 Ce	19 20 41	2006,7	454,12	—	—
57 La	20 16 16	2098,9	434,16	—	—

Tabelle 3. L_{III} .

	Glanzwinkel Kalkspat	λ	ν/R	Interpoliert	Cork
72 Hf	12° 19' 25"	1293,0	704,77	—	—
71 Cp	12 45 23	1337,7	681,24	682,0	—
70 Yb	13 11 27	1382,4	659,20	659,6	657,5
69 Tm	13 39 9	1429,9	637,31	—	—
68 Er	14 8 15	1479,6	615,85	616,0	616,5
66 Dy	15 11 13	1587,0	574,21	574,0	578,2
64 Gd	16 21 30	1706,2	534,10	533,7	536,4
58 Ce	20 53 8	2159,7	421,94	—	—
57 La	21 50 23	2253,7	404,35	—	—

überall innerhalb der Fehlergrenze der Messungen. Bei der L_I -Kante scheint aber für die Elemente Cp—Dy eine kleine systematische Abweichung von etwa einer Einheit in den Frequenzen vorzuliegen, und zwar in der Richtung, daß die gemessene L -Kante etwas härter ist als die früher benutzten interpolierten Werte angaben. Dies ist gerade als eine Bestätigung der früher gezogenen Schlüsse zu betrachten, weil es mit sich bringt, daß für die Bindungsstärke des 5_2 -Elektrons

im Gebiete der seltenen Erden etwas größere Werte anzusetzen sind als die früher mitgeteilten Werte, die also ganz bedeutend größer sind als die für das 4_4 -Elektron in demselben Gebiet, das nicht merkbar fester gebunden ist als das Valenzelektron. Von besonderem Interesse sind die Niveauwerte für die Elemente am Anfang (La, Ce) und am Ende des besprochenen Gebietes [Cp, Hf¹⁾]. Aus den hier mitgeteilten Werten für die Absorptionskanten kann man namentlich mit großer Sicherheit schließen, daß gerade bei La und Cp in den Niveaukurven sehr scharfe Knicke liegen.

In der letzten Spalte der Tabellen stehen die Frequenzwerte, wie sie von Cork²⁾ neuerdings gemessen worden sind. Die Abweichungen von den von uns gemessenen Werten sind unsystematisch und liegen ganz außerhalb der für unsere Messungen geltenden Fehlergrenzen.

Zusammenfassung.

Es wurden die Resultate einer Messung der Absorptionskanten in der *L*-Serie der Elementenreihe La bis Hf mitgeteilt. Diese Messungen bringen eine nähere Bestätigung der in einer Arbeit von Bohr und Coster besprochenen Unregelmäßigkeit der Niveaukurven im Gebiete der seltenen Erden.

Kopenhagen, Universit. Inst. for teoretisk Fysik, August 1923.

¹⁾ Das vollständige Röntgenspektrum von Hf wird von Coster an anderer Stelle publiziert.

²⁾ Phys. Rev. **21**, 326, 1923.

Zur Strahlung des Auerstrumpfes.

Von E. Podszus in Friedrichshagen bei Berlin.

(Eingegangen am 19. August 1923.)

Die Strahlung des Auerstrumpfes wird allgemein als eine Lumineszenzerscheinung aufgefaßt, bei der in bestimmten Spektralbezirken abnorm große Emission auftritt. Sie stellt aber offenbar keine eigentliche Lumineszenzerscheinung dar, weil auch in den ausgezeichneten Spektralbezirken die Intensität der Strahlung unter der eines schwarzen Körpers gleicher Temperatur bleibt, wie aus den Messungen von Rubens¹⁾ hervorgeht. Aus ihnen scheint auch zu folgen, daß das hervorragende Leuchtvermögen im wesentlichen auf das Zusammenwirken des bestimmten Cergehaltes mit dem Träger aus Thoroxyd zurückzuführen sei. Vor längerer Zeit wurde von mir der Versuch unternommen, diese Eigenschaft für die Lichterzeugung durch elektrische Erregung nutzbar zu machen, jedoch mit völlig negativem Erfolg. So wurde versucht, bei dem Bestreben ein sehr dünnwandiges Röhrechen aus sehr feuerfestem Stoff durch eine durch sein Inneres geführte hochoverhitzte Bogenentladung zum Glühen zu bringen und durch Absorption der bei allen Bogenentladungen in hohem Maße auftretenden ultravioletten Strahlung auch diese zum erheblichen Teil in sichtbare Strahlung umzuwandeln, dabei auch ein Röhrechen aus Thoroxyd [mit entsprechendem Cerezusatz zu verwenden. Es wurde aber keine Verbesserung, sondern eine Verschlechterung der Ökonomie erreicht. Bei einer anderen Versuchsreihe wurde ein sehr dünnwandiges Röhrechen aus Thoroxyd mit Wolframdraht auf das engste umwickelt, nachdem dieser auf das Sorgfältigste gereinigt war, so daß auf den Millimeter neun Lagen eines 0,025 mm starken Drahtes kamen, und dieses dann sowohl im Vakuum als auch in Stickstoff und auch in Wasserstoff durch Strom erhitzt. Auch hier zeigte sich wie bei dem vorher beschriebenen Versuch keine Verbesserung, sondern Verschlechterung der Ökonomie durch den Cerezusatz. Die verschiedene Temperatur der Drahtstellen und der zwischenliegenden Röhrechenstellen konnte nicht die Ursache sein. Denn die Versuche in Stickstoff und Wasserstoff zeigten das gleiche Resultat. Während im Vakuum der Draht heller als der Untergrund glühte, war bei der Gasfüllung die Glühwirkung sehr gleichmäßig, so daß man den Draht kaum vom Untergrund unterscheiden konnte. Es spielt dabei nicht

¹⁾ Ann. d. Phys. 18, 725—738, 1905; 20, 539—600, 1906.

nur die hohe Wärme, sondern auch elektrische Leitfähigkeit an der Grenzfläche eine bedeutende Rolle, infolge der auch durch Stickstoff erhebliche Elektrizitätsmengen selbst bei Atmosphärendruck hindurchdringen können. Auch aus diesen Versuchen geht bereits hervor, daß man es bei der Auerstrahlung nicht mit einer reinen Lumineszenzstrahlung zu tun haben kann. Diese Versuche liegen zum größten Teil bereits mehr als 11 Jahre zurück. Jetzt wurde die Frage wieder aufgenommen, um dem Wesen der Lumineszenz etwas näher zu kommen, und dazu folgende Versuche angestellt. Benutzt wurde ein Röhrchen aus reinstem ThO_2 [1,48 mm Lumen, 0,16 mm Wandstärke, die auf 0,01 mm genau war¹⁾]. Einmal wurde ein solches Röhrchen durch ein plan durchgeführtes Wolframband, das vorher sorgfältig im Vakuum ausgeglüht war, zum Glühen gebracht. Pünktchen und Streifen aus Ceroxyd waren darauf angebracht. In der Tat beobachtete man sowohl im Vakuum als auch im Stickstoff, daß diese Stellen erheblich stärker glühten, auch dann, wenn seitlich beobachtet wurde, so daß das Band nur als schmaler Streifen erscheinen konnte. Bei sehr hohen Temperaturen (über 2000°) verschwand dieser Unterschied, weil dort ein starkes Anwachsen der ThO_2 -Strahlung im sichtbaren Gebiet stattfindet. Danach scheint in der Tat ein bedeutender selektiver Effekt vorzuliegen. Nun tritt diese Erscheinung aber immer dann auf, wenn zwei Stoffe verschiedener Emissionsfähigkeit nahe aneinander grenzen, so daß sie nahezu die gleiche Temperatur haben. Bei dieser Anordnung wird der durch die verschiedene Ausstrahlung bedingte Energiedefekt durch die gute Wärmeleitung des starken Wolframbandes ausgeglichen. Das direkte Aufbringen auf das Wolframband erwies sich nicht sauber genug. Es wurden dann Röhrchen der gleichen Dimensionen von 30 mm Länge auf eine genau passende Spirale aus dickem Wolframdraht gezogen. Diese Röhrchen waren nur bei 1650° gebrannt, um sie noch genügend feinkörnig zu erhalten. Der Draht war etwa 0,3 mm stark und so eng gewickelt, daß der Abstand etwas geringer als der Durchmesser war. Die Spirale war vor dem Aufziehen längere Zeit im Vakuum ausgeglüht. Das Röhrchen war absichtlich nicht hoch und durchscheinend gebrannt, damit noch die Strahlung des Röhrchens selbst dominierte, und nur ein geringerer Teil der Wolframstrahlung durchtreten konnte. Das Röhrchen brannte erst bei etwa 2200° durchscheinend. Immerhin wird die Strahlung des Wolframs etwas die Erscheinung verwischen. Der Effekt müßte

¹⁾ Über die Herstellung der Röhrchen siehe E. Podszus, ZS. f. angew. Chem. **30**, 17 f., 1917.

sich aber in erheblichem Maße bemerkbar machen, da ja bekanntlich die Intensität des Auerstrumpfes in der Bunsenflamme bis 50mal so groß sein kann als die eines Strumpfes aus reinem Thoroxyd. Zunächst wurde ein Röhrchen aus reinstem Thoroxyd auf einer derartigen Spirale geglüht. Gemessen wurde der Kaltwiderstand der Spirale, ihr Widerstand im glühenden Zustand, die schwarze Temperatur des Röhrchens bei $0,60\ \mu$ und der Energieverbrauch (Tabelle 1). Tabelle 2 gibt die entsprechenden Werte für die gleiche Spirale und ein entsprechendes Röhrchen mit 1 Proz. Ceroxydzusatz.

Tabelle 1. (Kaltwiderstand $0,243\ \text{Ohm.}$)

T	w	V	A	E	m
1140	2,39	6	3,6	22,8	9,7
1340	2,96	9,5	3,72	35,4	12,3
1430	3,26	11,2	3,95	44,0	13,1
1550	3,52	13,5	4,02	54,3	14,4
1700	3,90	16	4,77	76,4	16,0

Tabelle 2.

1320	2,58	10,5	4,04	42,5	11,6
1450	3,00	13	4,45	58,0	12,3
1550	3,11	17	4,93	83,3	12,8
1705	3,31	19,5	5,34	104	13,6

Hierin bedeutet T die Temperatur in Grad Celsius, w den Widerstand, V Volt, A Ampere, E Energie in Watt und m das Vielfache des Widerstandes.

Wie man sieht, scheint genau das Gegenteil einzutreten. Bei gleicher schwarzer Temperatur strahlt das Röhrchen aus reinem Thoroxyd bedeutend günstiger. So braucht das Röhrchen aus Thoroxyd für 1700° schwarze Temperatur 76 Watt, das Röhrchen mit Ceroxydzusatz dagegen 104 Watt. Das liegt aber daran, daß infolge des geringeren Emissionsvermögens des Thoroxyds dieses eine entsprechend höhere wahre Temperatur bei gleicher schwarzer Temperatur besitzt. Ein Bild über die wahre Temperatur erhält man, wenn man den Widerstand der Heizspirale berücksichtigt; ein ungefährer Vergleich kann aus dem Vielfachen des Kaltwiderstandes gezogen werden. Die daraus geschätzte Temperatur des Röhrchens mit Ceroxydzusatz ist etwas zu niedrig, da seine Eigenleitfähigkeit größer ist. So würde nach den vorliegenden Zahlen ungefähr der wahren Temperatur des mit Ceroxyd getränkten Röhrchens bei einer schwarzen Temperatur von 1700° bei dem Röhrchen mit reinem Thoroxyd eine Temperatur entsprechen, bei der das Röhrchen nur gemäß einer schwarzen Temperatur von etwas mehr als 1500° strahlt. Die entsprechenden Energien

verhalten sich wie 1:2,1, die Strahlungen etwa wie 1:5,7, so daß bei gleicher wahrer Temperatur das mit Ceroxyd versetzte Röhrchen mehr als doppelt so ökonomisch strahlt. Obwohl hiermit sicher nur die Größenverhältnisse gegeben sind, da die Bestimmung der wahren Temperatur nur eine annäherungsweise, außerdem der Unterschied in der gewählten Farbe besonders groß sein kann, man also die Gesamtstrahlung vergleichen müßte, so ist doch mit Sicherheit anzunehmen, daß ein Lumineszenzeffekt, wenn er überhaupt vorhanden ist, nur klein sein kann. Denn Strahlungsunterschiede bei gleicher Temperatur derselben Größenordnung werden auch bei reinen Temperaturstrahlern gefunden, man braucht nur die Strahlung des schwarzen Körpers mit denjenigen der Kohle oder von Metallen zu vergleichen, die untereinander in manchen Farben ähnliche Unterschiede aufweisen.

Demgegenüber bleibt die Tatsache bestehen, daß die Strahlung des Auerstrumpfes im Bunsenbrenner im sichtbaren Gebiet ein erhebliches Vielfaches (bis zum 50fachen) der eines Strumpfes aus reinem Thoroxyd beträgt. Die Erklärung liegt in den Bedingungen für die Beheizung fester Körper durch erhitzte Gasmassen. Die Maximaltemperatur der Bunsenflamme ist etwa 1800°. Ein festes Teilchen nimmt nicht die Temperatur der Bunsenflamme an, da bei diesen hohen Temperaturen die Ausstrahlung bereits erheblich ist. Die Temperatur eines solchen Teilchens hängt nun nicht nur von seinem Emissionsvermögen allein ab, sondern auch von der Größe der fortlaufend miteinander verbundenen Oberfläche und der Krümmung derselben. Denn die Abkühlung eines glühenden Körpers durch Ausstrahlung, Ableitung durch Konvektion und Leitung wächst mit der Krümmung der Oberfläche¹⁾. Für die Eiustrahlung und Erhitzung aus dem Volumen eines hocherhitzten umgebenden Gases gelten umgekehrt dieselben Gesetzmäßigkeiten. Ein Teilchen in einer hocherhitzten Gasmasse wird daher eine um so höhere Temperatur und damit um so stärkere Ausstrahlung gewinnen, je kleiner es ist, je stärker seine Oberfläche gekrümmt, je kleiner die Zahl der Teilchen in der Volumeinheit und um so geringer seine spezifische Strahlungsfähigkeit ist. Offenbar ist nun die spezifische Emissionsfähigkeit des Ceroxyds im sichtbaren Gebiet verhältnismäßig sehr groß und auch in den übrigen Spektralgebieten erheblich größer als die des reinen Thoroxyds, das im sichtbaren Gebiet eine sehr geringe Emission besitzt. Würde man also sehr feine Ceroxydteilchen in der Bunsenflamme suspendieren, so würden diese nahe die Temperatur der Flamme

1) Vgl. Langmuir, Proc. Amer. Inst. El. Ing. **34**, 1895 f., 1913.

annehmen und damit die höchste Emission erreichen, die unter diesen Verhältnissen möglich ist, während erheblich größere Thoroxydteilchen wohl auch diese Temperatur erreichen, aber nur einen geringen Bruchteil sichtbarer Strahlung aussenden würden. Würde man die Zahl der Ceroxydteilchen vergrößern, so würden sie die Flamme zu stark abkühlen, für eine bestimmte Zahl und Verteilung der Ceroxydteilchen wird man also das Maximum der Lichtemission erhalten. Gelänge es nun, diese Teilchen auf einem festen Gerüst zu halten, das gar keine Emission besitzt, also ohne weiteres die Temperatur der Gasflamme annehmen muß, so wird die Strahlung noch steigen, da durch die größere Wärmeleitung des festen Gerüsts eine Erhöhung der Temperatur der angehefteten Teilchen bewirkt wird. Dieses wird dann noch mehr der Fall sein, wenn das Gerüst hauptsächlich für die sichtbare Strahlung des angehefteten Teilchens durchlässig ist und die übrige Strahlung stark absorbiert oder reflektiert. In vieler Beziehung entsprechen die Vorgänge am Auerstrumpf offenbar diesem Bilde, so daß die Annahme einer starken Lumineszenzstrahlung nicht zur Erklärung seiner Eigenschaften herangezogen zu werden braucht. Ob überhaupt eine solche noch vorhanden ist, soll durch eine spätere Arbeit entschieden werden, in der eine genauere Temperaturbestimmung und Strahlungsmessung bei indirekter Heizung durch Bestrahlung versucht werden soll.

Friedrichshagen-Berlin, Juli 1923.

Anmerkungen zur Erklärung der „Effekte erster und zweiter Ordnung“ in der Einsteinschen Gravitationstheorie.

Von **Adalbert Bokowski** in Göttingen.

(Eingegangen am 20. August 1923.)

Einleitung.

Die vorliegenden Ausführungen sind die wesentlich umgearbeitete und erweiterte Fassung eines auf der Naturforscherversammlung zu Leipzig im Jahre 1922 gehaltenen Vortrages¹⁾. Sie verfolgen den Zweck, in einer bestimmten Richtung zu einer Klärung der Ansichten über die Einsteinsche Gravitationstheorie²⁾ etwas beizutragen. Bekanntlich werden ja die Erklärung der Anomalie in der säkularen Perihelbewegung des Merkur und die Lichtstrahlkrümmung beim Vorbeigang an der Sonne als hervorragende Bestätigungen dieser Theorie angesehen. Bei der Behandlung dieser konkreten Probleme ging man bisher in der Weise vor, daß man die allgemein-invarianten Einsteinschen Feldgleichungen der Gravitation näherungsweise integrierte³⁾; so ergaben sich als „Effekt erster Ordnung“ die klassische Mechanik, als „Effekt zweiter Ordnung“ die Abweichungen von dieser. Im Gegensatz zu dieser Integrationstheorie möchte ich mich nun im folgenden direkt wieder auf den Boden der Newtonschen Theorie stellen, die ich erst in „Einsteinsche Fassung“ bringe, indem ich den Relativitätsgedanken benutze und dann durch Zusatzglieder modifiziere, deren eindeutige Festlegung mit eine der Hauptaufgaben dieser Mitteilung bildet. So kann ich zunächst eine der Konsequenzen der

¹⁾ Man vgl. dazu: A. Bokowski, Phys. ZS. **23**, 511, 1922. Vorläufige Mitteilung und die Diskussion.

²⁾ Als Literatur sei für das Folgende erwähnt: die zusammenfassende Darstellung von A. Einstein, Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie, Ann. d. Phys. **49**, 769, 1916, auch separat als Broschüre erschienen, Leipzig 1916; ferner die großzügigen Werke von H. Weyl, M. v. Laue (Bd. II), W. Pauli jun. (Sonderabdruck aus der Enzykl. der math. Wiss. V, 19), und der kürzlich erschienene Enzykl. Art. VI 2, 22, von F. Kottler, Gravitation und Relativitätstheorie.

³⁾ Man vgl. dazu insbesondere A. Einstein, Erklärung der Perihelbewegung des Merkur aus der allgemeinen Relativitätstheorie. Berl. Ber. 1915, S. 831.

Einsteinschen Theorie, das bekannte Problem in der Merkurperihelbewegung, das ich die „Leverrieranomalie“ nennen will, herleiten. Endlich diskutiere ich noch die Einordnung meiner Überlegungen in die allgemeine Einsteinsche Darstellung.

I. Teil. Newtonsche Mechanik in Einsteinscher Fassung.

Wir gehen vom elementaren klassischen Newtonschen Anziehungsgesetz aus, welches ich hier gleich in die Form einer Differentialgleichung für das Gravitationspotential φ bringe. Wir verstehen darunter, wie sich leicht übersehen läßt, die Bahngleichung eines materiellen Punktes im dreidimensionalen Raume in Abhängigkeit von der Zeit, die wir wie folgt notieren:

$$\frac{d^2 x_h}{dt^2} = - \frac{\partial \varphi}{\partial x_h} \quad (h = 1, 2, 3). \quad (1)$$

Um nun den Anschluß an Einstein herzustellen, verlegen wir erstens unsere Physik in die vierdimensionale „Raumzeitwelt der Ereignisse“ und beachten ferner folgendes: Nach dem Relativitätsprinzip ist eine in Koordinaten ausgedrückte Aussage über die Natur nur dann ein allgemeingültiges Gesetz, wenn sein Inhalt völlig unabhängig ist von der Wahl des Koordinatensystems¹⁾. Demgemäß ersetzen wir in (1) das Potential φ durch einen Tensor und wählen dazu zweckmäßig den aus der Flächentheorie in ihrer Verbindung mit dem absoluten Differentialkalkül bekannten metrischen Fundamentaltensor der $g_{\mu r}$. Darin kommt der Einsteinsche Gedanke, daß die Geometrie des Raumes nicht a priori gegeben ist, sondern erst durch die Gravitation (genauer die „Materie“) bestimmt wird, klar zum Ausdruck. Im Falle der „kleinen“ Relativitätstheorie heißen wir ihn den „Tensor der Normalwerte“ der $g_{\mu r}$; er entspricht euklidischer Geometrie. Mit anderen Worten und in unserem physikalischen Zusammenhange: wir charakterisieren durch ihn ein Feld in Abwesenheit von Gravitationswirkungen, wir nennen es in hergebrachter Weise Trägheitsfeld und haben es demgemäß nur mit Trägheitsbewegungen zu tun.

Nun zum Newtonschen Falle. Erfahrungsgemäß haben wir da ein Gravitationsfeld vor uns, welches durch unser bekanntes Newtonsches Potential φ beschrieben wird. Hinsichtlich des Fundamentaltensors der $g_{\mu r}$ haben wir uns nun zu überlegen, ob wir tatsächlich alle seine sechzehn (im Falle von vier Dimensionen) Komponenten,

¹⁾ Von Hilbert mit „Objektivitätsprinzip“ bezeichnet (Vorlesung über Einsteinsche Gravitationstheorie, S.-S. 1921), eine Terminologie, die wir zur Verwendung in der Einstein-Literatur empfehlen möchten.

die uns zur Verfügung stehen, gebrauchen. Wir treffen vielmehr eine Auswahl nach folgenden physikalischen Gesichtspunkten:

1. Da wir später nur den Fall des statischen Gravitationsfeldes (Gravitationszentrum: Sonne) untersuchen werden, so ergibt sich von selbst, ein System zu bevorzugen, welches für alle Körper, die am Felde beteiligt sind, Ruhssystem ist. Das bedeutet aber das exakte Bestehen der Gleichungen

$$g_{04} = g_{40} = 0 \quad (0 = 1, 2, 3). \quad (2)$$

2. Im Falle des Newtonschen Feldes ist die Geschwindigkeit aller Körper erfahrungsgemäß klein gegenüber der Lichtgeschwindigkeit.

Wir werden auf diese Weise dazu geführt, die sechzehnte Komponente des Tensors der $g_{\mu\nu}$ allein zu berücksichtigen und identifizieren sie mit dem doppelt genommenen Newtonschen Potential. Das müssen wir, um mit der geodätischen Linie im Einklang zu bleiben, die das Bild der Bewegung des Massenpunktes im Raum-Zeitkontinuum gemäß Einstein darstellt und sich in bekannter Weise aus dem Variationsprinzip $\delta \int ds = 0$ ableitet, wo nur ds in seiner Zusammensetzung noch unbestimmt gelassen ist. Wir setzen für unsere Darstellung das Äquivalentprinzip in dieser Form als allgemein gültig voraus.

Nach dem Gesagten ist es ohne weiteres ersichtlich, daß (1) übergeht in

$$\frac{d^2 x_h}{dt^2} = -\frac{c^2}{2} \frac{\partial g_{44}}{\partial x_h} \quad (h = 1, 2, 3, x_4 = ct). \quad (3)$$

Der Faktor c^2 (c = Lichtgeschwindigkeit) tritt des neuen Zeitmaßes wegen auf¹⁾.

Nun machen wir für g_{44} folgenden heuristischen Ansatz

$$g_{44} = \delta_{44} + N_{44}. \quad (4)$$

¹⁾ Gleichung (3) ist am Variationsprinzip nachprüfbar: Sei

$$\delta \int ds = 0,$$

so folgt nach den Regeln der Variationsrechnung daraus die Differentialgleichung der geodätischen Linie

$$\frac{d^2 x_h}{ds^2} + \sum_{\mu\nu} \left\{ \begin{matrix} \mu\nu \\ h \end{matrix} \right\} \frac{dx_\mu}{ds} \frac{dx_\nu}{ds} = 0.$$

Unter Berücksichtigung der ebenformulierten physikalischen Gesichtspunkte degeneriert die letzte Gleichung schließlich in

$$\frac{d^2 x_h}{ds^2} = \frac{1}{c^2} \frac{d^2 x_h}{dt^2} = -\frac{1}{2} \frac{\partial g_{44}}{\partial x_h} \quad (h = 1, 2, 3),$$

wie sich leicht nachrechnen läßt.

Dabei bedeutet δ_{44} die dem allgemeinen g_{44} entsprechende Komponente des Tensors der Normalwerte der $g_{\mu r}$, auf welche sich (4) im Falle der Abwesenheit von Gravitationswirkungen reduziert. Für N_{44} aber haben wir den Wert der klassischen Potentialfunktion einzusetzen, also etwa

$$N_{44} = -\frac{C \cdot M}{r}, \quad (5)$$

wo C die Newtonsche Gravitationskonstante

$$C = 6,675 \cdot 10^{-8} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-2},$$

M eine Massenkonstante des anziehenden Körpers (Sonne), r in üblicher Weise die Entfernung bedeutet und das Minuszeichen gesetzt ist, um die „Anziehung“ auszudrücken. Für $C \cdot M$ wollen wir α setzen, dann geht (4) über in

$$g_{44} = 1 - \frac{\alpha}{r}, \quad (6)$$

welcher Wert in die Differentialgleichung (3) einzusetzen ist.

Der hier eingeschlagene Gedankengang ist durchaus nicht etwa neu. Im Gegenteil, er könnte etwa als umgekehrte Interpretation der Einsteinschen Entwicklung, die sich in erster Näherung aus den Feldgleichungen und der geodätischen Linie ergibt, gelten. Für unsere Zwecke ist es aber vielleicht doch nützlich, diese bekannten Dinge in der vorstehenden besonderen Form rekapituliert zu haben.

Wir wollen noch die Gleichungen (3) die „klassischen Bahngleichungen des materiellen Punktes in Einsteinscher Fassung“ nennen.

II. Teil. Modifikation durch Zusatzglieder und deren Festlegung.

Es ist bekannt, daß die Gleichungen (3), auf das Planetenproblem angewandt, nicht imstande sind, die Leverrieranomalie quantitativ richtig zu erklären¹⁾. Jetzt bringen wir den in der Einleitung ausgesprochenen Gedanken zur Durchführung, dieselben durch Zusatzglieder derart zu modifizieren, daß die Perihelbewegung sich wieder als geodätische Linie der neuen — durch die Zusatzglieder veränderten — Maßbestimmung ergibt. Natürlich kann man immer nach einem Verfahren a posteriori Zusatzglieder hinzufügen. Es liegt mir aber bei den folgenden Ausführungen daran, dieselben hier so zu wählen, daß sie einen hohen Grad physikalischer Plausibilität besitzen.

¹⁾ Abgesehen von zwei weiteren Anomalien, wie die Astronomie lehrt.

§ 1. Allgemeine Voraussetzungen. Ich formuliere sie so:

1. Der Maßtensor der $g_{\mu\nu}$ wird als Entwicklung nach Potenzen von α , einer unendlich kleinen Größe erster Ordnung, angesehen.

2. Falls Funktionen der Entfernung r auftreten, wollen wir sehen, mit rationalen Funktionen auszukommen, wie es in der Physik durchaus üblich ist.

3. Statisches Feld. Bereits durch (2) exakt definiert. Darüber hinaus:

4. In dem zu benutzenden System sind alle Komponenten des Maßtensors von der Zeitvariablen unabhängig, wir sagen: die Union von Raum und Zeit wird aufgehoben.

§ 2. Randbedingungen des Spezialfalls (Einkörperproblem). Die physikalischen Argumente, die ich für die Berechnung und eindeutige Festlegung der Zusatzglieder benutze, sind die folgenden:

1. Kugelsymmetrie des Feldes; dazu denken wir uns die Sonne als ruhend und hinreichend weit von allen übrigen Massen der Welt entfernt; ferner sei die Masse der Planeten (im Spezialfall: des Merkur) gegen die Sonnenmasse so gering, daß wir sie als kleine „Probekörper“ betrachten können, die das Feld der Zentralmasse nicht stören, schließlich liege eine Superposition der klassischen Störungen über die relativistischen vor.

2. Die Zusatzglieder sollen hinsichtlich des Nullpunktes des Koordinatensystems und des Unendlichen den Charakter eines Newtonschen Potentials besitzen.

3. Das „Weltvolumen“ unserer abgeänderten Maßbestimmung soll von dem der kleinen Relativitätstheorie erst in unendlich kleinen Größen zweiter Ordnung abweichen.

1 entspricht der geometrischen und physikalischen Konfiguration unseres speziellen Einkörperproblems; 2 bringt unseren speziellen Standpunkt auf Newtonscher Basis zum Ausdruck; 3 erscheint physikalisch plausibel, denn es ist die geringste Änderung, die versuchsweise vorgenommen werden kann.

Diese physikalischen Gesichtspunkte präzisieren wir nun mathematisch zu Forderungen, die an den Bau der Ausdrücke für die Zusatzglieder zu stellen sind:

ad 1. Der Kugelsymmetrie entspricht orthogonale (räumliche) Invarianz. Das soll heißen: Der Ansatz ist räumlich-symmetrisch um den Koordinatenanfangspunkt in dem Sinne, daß man wieder auf denselben Ansatz stößt, wenn man ihn einer linearen orthogonalen (räumlichen) Transformation unterwirft.

ad 2. Der Charakter als Newtonsches Potential erfordert, daß die Zusatzglieder im Unendlichen gleich Null mindestens von der Größenordnung $1/r$ und im Koordinatenanfangspunkt gleich unendlich höchstens von der Größenordnung $1/r$ werden, und sonst dürfen sie nirgends eine singuläre Stelle haben.

ad 3. Es gilt die Determinantengleichung

$$|g_{\mu r}| = -1 \bmod \alpha^2. \quad (7)$$

Die Bezeichnung dürfte in Analogie zur Zahlentheorie verständlich sein; ich meine damit, daß in der Reihenentwicklung nur Glieder mit α in erster Potenz berücksichtigt sind.

Wir wollen vielleicht noch an dieser Stelle die interessante Bemerkung machen, daß bei der Änderung von g_{44} , die man erhält, wenn man vom Trägheitsfeld zum Newtonschen Feld (vgl. den vorigen Teil) übergeht, das Weltvolumenelement bereits in Gliedern von α von dem der kleinen Relativitätstheorie abweicht. Wir bleiben also durch den Gesichtspunkt 3 der speziellen Relativitätstheorie viel näher.

§ 3. Ein mathematischer Hilfssatz ¹⁾. Ich brauche später folgenden Satz:

„Jede rationale orthogonale Invariante zweier kogredienter Variablenreihen x, y ist eine ganze rationale Funktion (ein Aggregat) der Verbindungen:

$$\left. \begin{aligned} (xx) &= x_1^2 + x_2^2 + x_3^2, \\ (xy) &= x_1 y_1 + \dots + x_3 y_3, \\ (yy) &= y_1^2 + y_2^2 + y_3^2. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

In Formeln:

$$J(x, y) = R[(xx)(xy)(yy)].^4 \quad (9)$$

Auf den Beweis dieses Satzes, der als „Erster Fundamentalsatz der symbolischen Methode“ bekannt ist, gehe ich nicht ein. Man vergleiche dazu Arbeiten von Study ²⁾, Burckhardt ³⁾ oder die alles berücksichtigende Darstellung von Weitzenboeck in seinem neuen Lehrbuch der Invariantentheorie ⁴⁾. Insbesondere kann man auch auf Grund der Erörterungen von Burckhardt sich sehr leicht den

¹⁾ Einen Hinweis auf denselben verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Fräulein Prof. E. Noether in Göttingen.

²⁾ Sächs. Ber., math.-phys. Kl. 49, 443, 1897, Über die Invarianten der projektiven Gruppe einer quadratischen Mannigfaltigkeit von nicht verschwindender Diskriminante.

³⁾ Math. Ann. 43, 197, 1893, Über Funktionen von Vektorgrößen, welche selbst wieder Vektorgrößen sind. Eine Anwendung invariantentheoretischer Methoden auf eine Frage der mathematischen Physik.

⁴⁾ Groningen, Noordhoff, 1923. Formulierung des Satzes in § 2 des 10. Abschnitts, verschiedene Beweise desselben in § 3 desselben Abschnitts.

geometrischen Inhalt des obigen Satzes vor Augen führen. Aus historischen Gründen verdient hervorgehoben zu werden, daß genannter Autor in der zitierten Annalenarbeit den in Rede stehenden Satz für ternäres Gebiet ausgesprochen und auf eine Drudesche Frage zur Optik angewandt hat. In der Tat liegen bei meiner Fragestellung die wissenschaftlichen Verhältnisse den damaligen völlig analog¹⁾.

§ 4. Bestimmung des Maßtensors. Gemäß den allgemeinen Voraussetzungen 3 und 4 (§ 1) läßt sich die eindeutige Festlegung der drei räumlichen und des zeitlichen Terms der Zusatzglieder getrennt durchführen. In unseren Formeln durchlaufen demgemäß die Zeiger zunächst nur die Werte 1, 2, 3. Nun bringen wir die drei Randbedingungen zur Geltung. Da wenden wir zweckmäßig unseren Hilfssatz an. Zuvor aber ersetzen wir, da es sich um lineare orthogonale Transformationen handelt, in

$$ds^2 = \sum_{\mu r} g_{\mu r}(x) dx_\mu dx_r \quad (10)$$

die dx durch endliche, zu den x kogrediente Größen y . Indem ϱ, σ die Werte 1, 2, 3 durchlaufen, können wir in leicht übersehbarer Weise schreiben

$$J = \sum_{\varrho \sigma} g_{\varrho \sigma}(x) y_\varrho y_\sigma. \quad (11)$$

Dies ist eine rationale Funktion von x und y , die in den y ganz und homogen vom zweiten Grade ist. Nach dem Hilfssatz ist sie aber auch ein Aggregat der vorgenannten drei Klammerausdrücke (8). Also geht (11) über in

$$J = R_1(r)(yy) + R_2(r)(xy)^2. \quad (12)$$

Dabei ist in bekannter Weise

$$r = \sqrt{(xx)}. \quad (13)$$

Nach y geordnet ergibt

$$g_{\varrho \sigma} = R_1(r) \delta_{\varrho \sigma} + R_2(r) x_\varrho x_\sigma. \quad (14)$$

Weil ferner $g_{\varrho \sigma}$ in nullter Näherung gleich $\delta_{\varrho \sigma}$ ist, folgt in erster Näherung

$$g_{\varrho \sigma} = \delta_{\varrho \sigma} + \alpha[\varphi(r)x_\varrho x_\sigma + \psi(r)\delta_{\varrho \sigma}], \quad (15)$$

wo $\varphi(r)$ und $\psi(r)$ rationale Funktionen von r sind. Es gilt jetzt, diese eindeutig festzulegen. Wegen der Randbedingung 2 ist, wie man sich leicht überzeugen kann,

$$\varphi(r) = \frac{c}{r^3}, \quad \psi(r) = \frac{\bar{c}}{r}, \quad (16)$$

1) Verf. ist erst wesentlich später — nach seinem Leipziger Vortrag — auf die Burckhardtsche Arbeit gestoßen. Ihm war die dortige, methodisch analoge Darstellung unbekannt, als er sich mit vorliegendem Problem zum ersten Male beschäftigte.

wo c und \bar{c} Konstante bedeuten. Die Benutzung der Determinantengleichung (7) ergibt $c = 1$, $\bar{c} = 0$. Es lautet dann der explizite Ausdruck für die bereits mit den Zusatzgliedern versehenen räumlichen Größen g

$$g_{\varrho\sigma} = \delta_{\varrho\sigma} + \alpha \frac{x_{\varrho} x_{\sigma}}{r^3}. \quad (17)$$

Bisher bezogen sich unsere Erörterungen nur auf die räumlichen Terme der Zusatzglieder, es bleibt nun noch zu untersuchen übrig, was für ein Zusatzglied dem zeitlichen Term (6) hinzuzufügen ist. Dazu brauchen wir nur die Randbedingung 2 — und auch diese nur teilweise — zu benutzen. Es sind folgende mathematischen Möglichkeiten vorhanden:

1. Eine höhere Potenz von r . Physikalisch unmöglich wegen der Forderung des Verhaltens im Sonneninnern.
2. g_{44} in der Gestalt

$$g_{44} = \delta_{44} - \frac{\alpha}{r} + \frac{\alpha^2 \text{const}}{r}. \quad (18)$$

Dies läuft auf eine neue Konstante hinaus, was physikalisch nicht sein kann, da die Newtonsche Gravitationskonstante als Naturkonstante nicht geändert werden darf.

Mithin ergibt sich als Maßtensor für unser Problem:

$$\left. \begin{aligned} g_{\varrho\sigma} &= \delta_{\varrho\sigma} + \alpha \frac{x_{\varrho} x_{\sigma}}{r^3} \quad (\varrho, \sigma = 1, 2, 3), \\ g_{\varrho 4} &= g_{4\varrho} = 0 \quad (\varrho = 1, 2, 3), \\ g_{44} &= \delta_{44} - \frac{\alpha}{r}. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Hiermit ist aber alles erreicht. Vergleichen wir jetzt unsere Formeln z. B. mit denen bei Einstein¹⁾, so erkennen wir die Übereinstimmung. Es wäre nur noch die zu dem Linienelement unserer durch die Zusatzglieder abgeänderten Maßbestimmung gehörigen Differentialgleichungen der geodätischen Linie abzuleiten, womit dann die Bewegung eines Punktes (in unserem Spezialfall: des Merkur) im Gravitationsfeld der Sonne beschrieben ist. Für die Rechnung, die hier nicht durchgeführt wird, da sie in fast völliger Analogie zu den Entwicklungen von Einstein¹⁾,

¹⁾ Vgl. die unter ³⁾ auf S. 217 zitierte Abhandlung. Zum negativen Vorzeichen der $g_{\varrho\sigma}$ bei Einstein sei bemerkt, daß diese Größen in obiger Bezeichnung bei uns die Rolle der von Weyl bzw. v. Laue in ihren Lehrbüchern mit γ_{ik} bezeichneten spielen. Diese treten bekanntlich im Linienelement ds^2 auf, welches sich im statischen Falle bei Benutzung geeigneter Koordinaten in Raum und Zeit spaltet, etwa so:

$$ds^2 = g_{44} dt^2 - d\sigma^2 = g_{44} dt^2 - \sum_{i,k} \gamma_{ik} dx_i dx_k.$$

Schwarzschild¹⁾, Hilbert²⁾, Weyl³⁾ u. a. erfolgt, sei nur die prinzipielle Anmerkung gemacht, daß wir jetzt die Glieder mit α^2 , die bei der Berechnung der „Christoffel-Symbole“ auf Grund des Variationsprinzips zwangsläufig auftreten, beibehalten müssen. Gilt doch nach der in der vorliegenden Mitteilung zur Geltung gebrachten Auffassung obiger Maßtensor (19) in dem in Betracht gezogenen physikalischen Operationsbereich als streng. Es sei noch bemerkt, daß der Maßtensor (19) auch zur Berechnung der Lichtstrahlkrümmung nach Huyghens' Prinzip ausreicht.

III. Teil. Folgerungen.

Ich möchte noch kurz auf einige Konsequenzen der hier gegebenen Darstellung in bezug auf die Auffassung der allgemeinen Theorie von Einstein hinweisen⁴⁾.

Wir haben die Grundlagen zur Berechnung der Leverrieranomalie abgeleitet, ohne die allgemein-invarianten Feldgleichungen der Gravitation zu benutzen. Es erhebt sich die Frage, ob und wie die vorliegenden Erörterungen überhaupt mit dem allgemeinen Relativitätsprinzip vereinbar sind. Die Antwort hierauf gibt uns in begrifflicher Fassung das großzügige „Erlanger Programm“ von Felix Klein: „Vergleichende Betrachtungen über neuere geometrische Forschungen“⁵⁾, in dem dort der Meister uns in geometrischem Gewande das nötige Rüstzeug an die Hand gibt, um es jetzt unmittelbar auf die neue Physik anwenden zu können, wo es schon so herrliche Früchte getragen hat. Sind dort geometrische Eigenschaften des dreidimensionalen Raumes z. B., oder allgemeiner einer beliebigen n -dimensionalen Mannigfaltigkeit durch ihre Invarianz gegenüber den Transformationen der betreffenden der Mannigfaltigkeit zugrunde liegenden Transformationsgruppe charakterisiert, so sind in unserer neuen Einsteinschen Physik physikalische Aussagen — etwa Naturgesetze oder Experimente — durch ihre Relativität oder besser Objektivität gegenüber beliebigen Punkttransformationen der vierdimensionalen Raum-Zeitwelt der Ereignisse gekennzeichnet. Nach Hilberts zweiter Note

¹⁾ Berl. Ber. 1916, S. 189.

²⁾ Gött. Nachr., math.-phys. Kl., 1917, S. 53: „Grundlagen der Physik“, 2. Mitteil.

³⁾ Raum-Zeit-Materie, 4. Aufl., § 31, S. 229 ff. Berlin, Springer, 1921.

⁴⁾ Dabei haben mich die Herren H. Vermeil (jetzt in Aachen) und Herbert Handrek in Göttingen mit wertvollen Ratschlägen unterstützt.

⁵⁾ Erlangen, A. Deichert, 1872. Abgedruckt in Kleins Ges. Abh., Bd. I, S. 460 bis 497. Berlin, Springer, 1921.

über die Grundlagen der Physik) haben überhaupt nur derartig objektiv gefaßte Aussagen einen physikalischen Sinn.

Nun zu unserem Problem. Hier ist z. B. die Aussage, daß die Potentiale im Unendlichen verschwinden sollen, mit dem Problem fest verbunden, aber es ist eine objektive Aussage, nämlich gegenüber Transformationen, wo das Unendliche ausgezeichnet ist. Mit Klein läßt sich die hierhergehörige Eigenschaft unseres Problems vielleicht treffend so kennzeichnen: Dem Problem sind Sonne und Unendliches adjungiert; die ausgezeichneten Stellen der adjungierten Elemente müssen invariant bleiben. Darin liegt offenbar eine Vorschrift für die zu verwendenden Transformationen, andererseits erscheint es berechtigt, gewisse ausgezeichnete Koordinatensysteme zu benutzen, wie wir es getan haben.

Man könnte natürlich jederzeit zur allgemeinen Invarianz formal übergehen, indem man die ausgezeichneten Elemente mittransformiert, müßte dann aber alle physikalischen Aussagen so fassen, daß ihre Beziehungen zu den ausgezeichneten Elementen in dem speziellen System klar hervortreten und die so gefaßten Aussagen dann beliebigen Punkttransformationen unterwerfen. So heißt es hinsichtlich der Geometrie im Erlanger Programm¹⁾, was wir wörtlich übertragen.

Angesichts dieser Zusammenhänge möchte ich aber Bedenken aussprechen, ob es überhaupt zweckmäßig ist, bei der Behandlung konkreter Spezialfälle von allgemeiner Invarianz zu reden. Ich glaube gezeigt zu haben, daß man sich z. B. bei der Behandlung des Spezialfalles der Erklärung der Leverrieranomalie mit orthogonalen Transformationen begnügen darf, und daß mehr oder weniger von allgemeiner Invarianz gar keine Rede ist. Diese erscheint vielmehr erkenntnistheoretisch als durchaus hochbefriedigend, praktisch ist sie aber jedenfalls vorläufig ohne Bedeutung. Vielleicht bringen uns in späteren Zeiten, wenn die Kunst der Astronomen und die Fernrohrtechnik weiter fortgeschritten ist, viel feinere Effekte, als es die Leverrieranomalie und die Lichtstrahlkrümmung augenblicklich sind, zur vollen Werteinschätzung der allgemeinen Invarianz.

¹⁾ F. Klein, Ges. Abh., Bd. I, S. 465. 1. Kursivsatz: „So kann man entweder dem System der Gebilde das Gegebene hinzufügen, und es fragt sich dann nach den Eigenschaften des erweiterten Systems im Sinne der gegebenen Gruppe oder — man lasse das System unerweitert, beschränke aber die Transformationen, die man bei der Behandlung zugrunde legt, auf diejenigen in der gegebenen Gruppe enthaltenen, welche das gegebene Gebilde ungeändert lassen (und die wieder notwendig eine Gruppe bilden).“

Zusammenfassung.

Der Zweck der Darlegungen ist, die Einsteineffekte, wie sie aus seiner allgemeinen Relativitätstheorie durch Integration der Feldgleichungen gewonnen werden, unter Beschränkung auf ein Minimum an Hilfsmitteln durchsichtig und anschaulich darzutun. Ich beschränke mich dabei zunächst auf die Berücksichtigung der Leverrieranomalie in der Merkurperihelbewegung.

Aus der Einsteinschen Theorie werden folgende zwei Punkte benutzt:

1. Die Bewegung eines Massenpunktes ist eine geodätische Linie eines Raum-Zeitkontinuums mit passender Maßbestimmung (Äquivalenzprinzip).

2. Das Gravitationspotential ist der Tensor der Maßbestimmung; seine Komponente g_{44} ist durch das klassische Newtonsche Gravitationspotential in Verbindung mit 1 bestimmt.

Das Ergebnis der Untersuchung ist, daß die unbekannte Maßbestimmung für das Perihelbewegungsproblem nicht nur durch die komplizierte Integration der Einsteinschen Feldgleichungen, sondern durch einfache und verhältnismäßig plausible Randbedingungen in der notwendigen Näherung direkt gefunden wird, indem Zusatzglieder in die Formeln der klassischen Theorie eingeführt werden. An den mathematischen Bau dieser Zusatzglieder werden folgende Forderungen gestellt:

1. Zentralsymmetrie.

2. Charakter eines Newtonschen Potentials hinsichtlich der Ordnung des Null- und Unendlichwerdens.

3. Determinantengleichung (7) für die neue Maßbestimmung.

Punkt 1 steht in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Relativitätsprinzip, in dem Sinne, wie es F. Klein in seinem „Erlanger Programm“ für die Geometrie ausgesprochen hat, denn Sonne und unendlich Weites sind durch die Natur des Problems von vornherein ausgezeichnet.

Über einen Weg zur Integration der Wärmeleitungsgleichung für stromgeheizte strahlende Drähte.

Von **Iris Runge** in Berlin.

(Eingegangen am 24. August 1923.)

Das Problem eines stromgeheizten Drahtes, der auf seiner ganzen Länge durch Strahlung Wärme verliert, ergibt für die Temperatur eine Differentialgleichung zweiter Ordnung, die drei auf empirischem Wege zu bestimmende Temperaturfunktionen enthält, nämlich Wärmeleitvermögen, Strahlung und elektrischen Widerstand. Es schien bisher unmöglich, diese Gleichung in allgemeiner Form zu integrieren. Sie lautet, wenn man vom radialen Temperaturgefälle absieht, bekanntlich wie folgt:

$$\frac{d \lambda(T) q \frac{dT}{dx}}{dx} = - \frac{i^2 w(T)}{q} + 2 \sqrt{\pi q} s(T), \quad (1)$$

wo T die Temperatur, x die Entfernung vom Drahtende, q den Querschnitt, i den Strom, $\lambda(T)$ das Leitvermögen, $w(T)$ den spezifischen Widerstand als Funktion der Temperatur und $s(T)$ die pro Flächeneinheit ausgestrahlte Energie für das betreffende Material bedeuten.

Im folgenden wird eine Methode angegeben, durch geeignete Einführung anderer Variablen die Integration auf zwei Quadraturen zurückzuführen, so daß sie für gegebene Werte der Konstanten bequem ausgeführt werden kann. Für die Auffindung dieser Methode war die Überlegung maßgebend, daß die Temperatur eines stromgeheizten und strahlenden Drahtes, sofern er nur lang genug ist, sich längs eines beträchtlichen Stückes konstant verhalten wird, da sich ein Gleichgewicht zwischen der elektrischen Erzeugung der Wärme und dem Verlust durch Strahlung einstellen muß. Nur an den Enden, wo der Einfluß der kühleren Zuleitungen sich geltend macht, wird die Temperatur der Wärmeleitungsgleichung gemäß abfallen. Dieser Abfall wird daher von der Länge des Drahtes weitgehend unabhängig sein; und es ist damit der Gedanke nahegelegt, das Temperaturgefälle nicht in seiner Abhängigkeit vom Ort, sondern von der Temperatur zu betrachten.

Da ferner die Gleichung nicht von der Veränderlichkeit des Temperaturgefälles selbst, sondern von der des Produktes $\lambda(T) \frac{dT}{dx}$

spricht, wollen wir auch noch die Temperatur durch eine Funktion v ersetzen, die durch die Gleichung

$$\lambda(T) dT = dv \quad (2)$$

bestimmt ist; statt des Temperaturgefälles betrachten wir dann dementsprechend das Gefälle dieser Funktion

$$\frac{dv}{dx} = \lambda(T) \frac{dT}{dx} = u. \quad (3)$$

Dadurch erhält man aus (1), wenn man noch durch q dividiert,

$$\frac{d}{dx} \frac{dv}{dx} = \frac{du}{dx} = -\frac{i^2 w(T)}{q^2} + 2 \sqrt{\frac{\pi}{q}} s(T).$$

Hier führen wir nun statt x die neue Temperaturfunktion v ein

$$\frac{du}{dx} = \frac{du}{dv} \cdot \frac{dv}{dx} = \frac{du}{dv} u = \frac{1}{2} \frac{du^2}{dv}.$$

Demnach ist

$$\frac{du^2}{dv} = -\frac{2 i^2 w(T)}{q^2} + 4 \sqrt{\frac{\pi}{q}} s(T), \quad (4)$$

worin sich die Variablen trennen lassen, da v gemäß Gleichung (2) nur von T abhängig ist.

$$\begin{aligned} u^2 &= -\int \left(2 \frac{i^2 w(T)}{q^2} - 4 \sqrt{\frac{\pi}{q}} s(T) \right) dv + C \\ &= -\int \left(2 \frac{i^2 w(T)}{q^2} - 4 \sqrt{\frac{\pi}{q}} s(T) \right) \lambda(T) dT + C. \end{aligned}$$

Wählt man die untere Grenze des Integrals da, wo u verschwindet, d. h. bei der Höchsttemperatur T_m , so ist $C = 0$, und man hat, wenn man für u wieder $\lambda \frac{dT}{dx}$ einführt,

$$\begin{aligned} \lambda^3 \left(\frac{dT}{dx} \right)^2 &= \int_T^{T_m} \left(2 \frac{i^2 w(T)}{q^2} - 4 \sqrt{\frac{\pi}{q}} s(T) \right) \lambda(T) dT \\ \frac{dT}{dx} &= \frac{1}{\lambda(T)} \sqrt{\int_T^{T_m} \left(2 \frac{i^2 w(T)}{q^2} - 4 \sqrt{\frac{\pi}{q}} s(T) \right) \lambda(T) dT}. \quad (5) \end{aligned}$$

Das erste Integral der Differentialgleichung ergibt somit, daß das Temperaturgefälle $\frac{dT}{dx}$ für alle diejenigen Drähte dieselbe Funktion der Temperatur ist, die vom gleichen Material und Querschnitt sind und eine solche Länge haben, daß in der Mitte die „Gleichgewichts-

temperatur T_m für den betreffenden Strom erreicht wird. Genau wird T_m allerdings nur von unendlich langen Drähten erreicht; da aber, wie die Erfahrung zeigt, auch kürzere Drähte dem T_m äußerst nahe kommen, so wird sich bei ihnen der Temperaturanstieg kaum von dem des unendlich langen Drahtes unterscheiden. Bei sehr kurzen Drähten weicht er dagegen merklich hiervon ab.

Das zweite Integral erhält man, wenn man über den reziproken Wert von $\frac{dT}{dx}$ wiederum integriert.

$$x = \int_{T_0}^T \sqrt{\int_T^{T_m} \left(2 \frac{i^2 w(T)}{q^2} - 4 \sqrt{\frac{\pi}{q}} s(T) \right) \lambda(T) dT} dT, \quad (6)$$

wo T_0 die Temperatur am Ende des Drahtes bedeutet.

Man hat so die Verteilung der Temperatur längs des Drahtes gefunden. In derselben Weise läßt sich auch der Zusammenhang des elektrischen Potentials V mit der Temperatur berechnen, da

$$\frac{dV}{dT} = \frac{\frac{dV}{dx}}{\frac{dT}{dx}} = \frac{i w(T)}{q}.$$

Es ist also

$$V_m - V = \frac{i}{q} \int_T^{T_m} \sqrt{\int_T^{T_m} \left(2 \frac{i^2 w(T)}{q^2} - 4 \sqrt{\frac{\pi}{q}} s(T) \right) \lambda(T) dT} dT. \quad (7)$$

Beachtenswert ist hierbei, daß die Größen q und i , wenn man q aus dem Strahlungsglied durch Erweitern mit \sqrt{q} heraus schafft, nur noch in der Verbindung $\frac{i}{q^{3/4}}$ vorkommen, demselben Ausdruck, der durch eine gegebene Gleichgewichtstemperatur bestimmt ist.

Sind der spezifische Widerstand $w(T)$, die Strahlung $s(T)$ und das Wärmeleitvermögen $\lambda(T)$ als Kurven gegeben, so kann man für die Formeln (6) und (7) den Integranden unter dem Wurzelzeichen punktweise konstruieren, graphisch integrieren, aus der Integralkurve wiederum punktweise den ganzen Integranden ermitteln und durch eine zweite graphische Integration x bzw. V als Funktionen von T erhalten. Lassen sich die Funktionen w , s und $\lambda(T)$ durch einen analytischen Ausdruck,

z. B. $s(T)$ proportional der fünften Potenz, w und λ linear oder quadratisch in T ansetzen, so kann die erste Integration sogar in geschlossener Form ausgeführt werden. Für die zweite hingegen ist man auch dann auf ein graphisches oder numerisches Verfahren angewiesen.

Zum Schluß sei bemerkt, daß die Methode sich auch auf den Fall anwenden läßt, daß der Versuchsdraht sich in einer kühlenden Gasumgebung befindet, sofern man nur den hierdurch bewirkten Energieverlust pro Längeneinheit als Funktion der Temperatur kennt. Die betreffende Funktion tritt einfach additiv zu dem Strahlungsgliede hinzu. Grade über diesen Einfluß liegen allerdings bisher noch besonders wenig Beobachtungen vor, wie überhaupt das experimentelle Material zur Behandlung des Wärmeleitungsproblems bei höheren Temperaturen, wofür das mitgeteilte Verfahren vorwiegend in Betracht kommt, noch nicht gerade reichhaltig ist.

Osram G. m. b. H., K.-G., Fabrik A, Versuchslaborat., August 1923.

Zur Photochemie der photographischen Trockenplatte. II.

Von Fritz Weigert in Leipzig.

(Eingegangen am 14. August 1923.)

Zu der in der Überschrift genannten Frage haben Eggert und Noddack vor kurzem¹⁾ einen experimentellen Beitrag veröffentlicht, durch den sie einen früheren Befund²⁾ „exakt bestätigt“ zu haben glauben. Sie hatten damals nach einer primitiven photometrischen Methode unter Verwendung eines nicht streng monochromatischen Lichtfilters die Absorption des Bromsilbers von photographischen Trockenplatten dadurch ermittelt, daß sie von der gesamten auffallenden Strahlung den diffus nach vorn und nach hinten zerstreuten Anteil abzogen. Sie machten dann die übliche Annahme, daß das latente Bild aus Silberkeimen besteht, daß also der primäre analytisch nachweisbare Prozeß, der sich bei der Belichtung der Bromsilbergelatineplatten abspielt, die Dissoziation des Bromsilbers in Brom und Silber ist, maßen die durch eine bekannte Menge absorbierten Strahlungsenergie direkt gebildete Silbermenge und kamen der Größenordnung nach zu einer Bestätigung des Einsteinschen photochemischen Äquivalentgesetzes.

In einer kurz darauf von mir mitgeteilten Nachprüfung dieses äußerst wichtigen Ergebnisses³⁾, durch welches die Natur des latenten Bildes experimentell aufgeklärt erschien, konnte ich zeigen, daß Eggert und Noddack durch ihr Versuchsverfahren eine viel zu geringe Absorption des Bromsilbers ermittelt hatten, so daß sich ein viel kleineres „Güteverhältnis“ als 1 ergab, welches bei Gültigkeit des Äquivalentgesetzes zu erwarten gewesen wäre. Ich wandte zur Bestimmung der Absorption ein photographisch-photometrisches Verfahren und streng monochromatisches Licht an und wies auf die Gründe hin, die möglicherweise das abweichende Ergebnis von Eggert und Noddack erklären konnten.

Die beiden Herren haben nun jetzt ihre Versuche in diesen Richtungen mit sehr viel größerer Exaktheit wieder aufgenommen und konnten damit meine Messungen fast quantitativ bestätigen. Ihre früheren und jetzigen, sowie meine Werte für die reflektierten (R),

¹⁾ J. Eggert und W. Noddack, Berl. Akad. Ber. 1923, S. 116.

²⁾ Dieselben, ebenda 1921, S. 631.

³⁾ F. Weigert, ZS. f. phys. Chem. 99, 427, 1921.

durchgelassenen (*D*) und absorbierten (*A*) Anteile des auf eine „Agfa-Spezialplatte“ auffallenden Lichtes in Prozenten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	<i>R</i>		<i>D</i>		<i>A</i>	
	436 $m\mu$ Proz.	406 $m\mu$ Proz.	436 $m\mu$ Proz.	406 $m\mu$ Proz.	436 $m\mu$ Proz.	406 $m\mu$ Proz.
Eggert und Noddack 1921	—	26,6	—	62	—	11,4
Weigert 1921	< 21,6	< 14,8	12,3	6,0	> 66	> 79
Eggert und Noddack 1923	28	18	9	6	63	76

Obleich nun bei den neuen Messungen eine sehr viel stärkere Absorption der Schicht ermittelt wurde als früher (bei einer anderen Plattensorte „Agfa-Reproduktion“ ist die Diskrepanz noch viel extremer, indem 1921 die Absorption 3,2 Proz. und 1923 69 Proz. gemessen wurde), finden Eggert und Noddack trotzdem auch jetzt wieder das Einsteinsche Gesetz bestätigt. Zur Berechnung des Güteverhältnisses verwenden sie nämlich jetzt nicht mehr den direkt gemessenen Wert der Absorption, sondern sie machen die Annahme, daß im kurzwelligen Spektralgebiet der größte Teil des auffallenden Lichtes durch die Gelatine photochemisch unwirksam absorbiert wird.

Diese neue Annahme ist so erstaunlich, daß auf sie mit wenigen Worten eingegangen werden muß. Sie ist die Grundlage der ganzen Untersuchung, und da aus ihr in der gleichzeitig erschienenen Mitteilung von Nernst und Noddack¹⁾ schon sehr weitgehende Konsequenzen gezogen werden, erscheint eine schnelle Nachprüfung dieses Resultats geboten. Eggert und Noddack haben die Absorption sehr dicker Gelatineplatten von 0,88 und 1,57 mm Dicke, wie sie niemals auf einer photographischen Handelsplatte vorkommen, gemessen und beobachteten eine von Rot nach dem Ultraviolett ganz allmählich anwachsende Absorption. Dies entspricht der bekannten Tatsache, daß dicke Gelatineschichten deutlich bräunlichgelb sind. Mit dieser Gelatineabsorption wird dann die Absorption einer geschmolzenen Platte von Bromsilber verglichen, die wie ein gelbes Glas im langwelligen Spektralgebiet überhaupt nicht absorbiert, deren Absorption vielmehr erst bei 460 $m\mu$ sehr steil einsetzt.

Die photometrischen Messungen in den photographischen Bromsilbergelatineschichten ergeben nun auch im Rot und Grün eine merkliche Absorption, und die Verfasser folgern: „Dieser Effekt kann nach unserer Ansicht nur durch die Gelatine ver-

¹⁾ W. Nernst und W. Noddack, Berl. Akad. Ber. 1923, S. 110.

ursacht werden“. Sie nehmen also an, daß die Absorption im Rot nur ein Gelatineeffekt ist, berechnen dann mittels des Lambert'schen Gesetzes auf Grund ihrer Messungen den entsprechenden Wert in den kurzwelligen Spektralgebieten und ziehen diese berechneten Absorptionen einfach von den bei den Bromsilberplatten gemessenen ab. Die Differenz wird dann als die wahre Bromsilberabsorption angenommen, die in alle späteren Betrachtungen eingeht.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß dieses Rechenverfahren nicht korrekt ist. Denn in einem Gemisch verschiedener absorbierender Stoffe sind nicht die von jedem einzelnen Bestandteil absorbierten prozentualen Lichtmengen, sondern die Extinktionen additive Größen. Wenn J_0 die auf ein System auffallende Lichtintensität und J die Intensität nach der Absorption ist, ist der absorbierte Bruchteil A in Prozenten

$$A = 100 \cdot \frac{J_0 - J}{J}$$

und die Extinktion E

$$E = \log \frac{J_0}{J} = \log_1 \frac{1}{1 - A/100}.$$

Die hiernach umgerechneten Werte der Tabelle 4 von Eggert und Noddack sind für die kurzwelligen Strahlen in den folgenden Tabellen zusammengestellt; in denen $A_{\text{E.N.}}$ die von den Verfassern angegebenen Absorptionen sind.

Agfa-Spezial

λ	Gelatine		Ag Br + Gelatine		Ag Br		$A_{\text{E.N.}}$	α
	$A_{\text{E.N.}}$ Proz.	E	$A_{\text{E.N.}}$ Proz.	E	E	A Proz.		
436	41	0,23	63	0,43	0,20	37	22	0,60
405	55	0,35	76	0,62	0,27	46	21	0,46
365	71	0,54	90	1,00	0,46	65	19	0,29

Agfa-Reproduktion

λ	Gelatine		Ag Br + Gelatine		Ag Br		$A_{\text{E.N.}}$	α
	$A_{\text{E.N.}}$ Proz.	E	$A_{\text{E.N.}}$ Proz.	E	E	A Proz.		
436	37	0,20	48	0,28	0,08	17	11	0,65
405	53	0,33	69	0,51	0,18	34	16	0,47
365	74	0,58	84	0,80	0,22	40	10	0,25

Die Spalte A enthält die neu berechneten Absorptionen des Bromsilbers, und man sieht, daß das merkwürdige Maximum im Blau und Violett

fortfällt. Der in der letzten Spalte der Tabellen stehende Faktor α gibt das Verhältnis der von Eggert und Noddack aus den Differenzen berechneten Absorptionen zu den korrekter aus den Extinktionen berechneten an¹⁾. Selbst wenn also die Annahme, daß die Gelatine einen merklichen Anteil der Lichtabsorption bewirkt, den wirklichen Verhältnissen entsprechen würde, müßten die sämtlichen in den Tabellen 6 bis 9 von Eggert und Noddack angegebenen Güteverhältnisse mit dem der Plattensorte und der Wellenlänge entsprechenden Faktor α multipliziert werden, würden also erheblich kleiner herauskommen. Der von den Verfassern mehrfach berechnete Wert 1 für das Güteverhältnis, welcher einer „exakten Bestätigung“ des Äquivalentgesetzes entsprechen würde, tritt also in Wirklichkeit niemals auf.

Vor allen Dingen steht aber die Grundannahme selbst, daß die Gesamtextinktion eines gemischten dispersen Systemes sich additiv aus den Extinktionen des fein verteilten Stoffes und des Dispersionsmittels zusammensetzt, mit unseren heutigen Erfahrungen über die Farben kolloider Systeme im Widerspruch. Es sei hier nur auf die einschlägigen Kapitel in der „Kapillarchemie“ von Freundlich hingewiesen, aus denen ersichtlich ist, daß sowohl die Korngröße der einzelnen Teilchen als auch ihre Verteilung und Packungsdichte das Extinktionsspektrum qualitativ verändert. Und zwar findet im Vergleich zu den Absorptionsgebieten der eigentlich färbenden Bestandteile im homogenen oder molekular gelösten Zustand in den dispersen Systemen eine Verschiebung der Absorption nach dem langwelligen Spektralgebiet und eine Abflachung der Banden statt. Die Tatsache,

1) Ich ergreife gern die Gelegenheit hier festzustellen, daß in der gemeinsam mit Herrn Schoeller (Berl. Akad. Ber. 1921, S. 646) ausgeführten Untersuchung über die photographischen Auskopieremulsionen uns derselbe Irrtum unterlaufen ist. Um die Absorption des Lichtes durch das Silber allein zu berechnen, haben wir in unkorrekter Weise die Absorption der unbelichteten Chlorsilberschicht von der Absorption der silberhaltigen belichteten Schicht abgezogen. Durch die Umrechnung, welche an anderer Stelle wiedergegeben werden soll, verkleinert sich das von uns berechnete Güteverhältnis in der letzten Spalte der Tabelle 8 auf Seite 648 auf die Hälfte. Die auf die Silbermenge Null extrapolierte Kurve ergibt jedoch auch in diesem Falle das Güteverhältnis in der Nähe von 1. Der Fall liegt insofern anders als der obige, weil wir niemals behauptet haben, daß wir das Gesetz exakt bestätigt hätten, sondern immer die starke Abnahme des Güteverhältnisses mit der Silbermenge betont haben. Wir haben darauf hingewiesen, daß es nur im Grenzfall $= 1$ ist, und daß die analytischen Hilfsmittel nicht ausreichen, um bei den allergeringsten Silbermengen die Frage zu prüfen. Wie weit wir bei den weiteren Versuchen hierbei gelangt sind, wird in der demnächst erscheinenden ausführlichen Publikation mit den Herren Schoeller und Schubert mitgeteilt werden.

daß das Bromsilber in der photographischen Gelatineplatte auch im Grün und Rot absorbiert, was beim geschmolzenen Bromsilber nicht der Fall ist, ist also eine ganz normale Erscheinung, und sie berechtigt nicht zu einem Rückschluß auf die merkliche Mitwirkung der Eigenabsorption der Gelatine.

Der große Anteil, den Eggert und Noddack der Gelatine an der Gesamtabsorption zuschreiben, würde aber auch zu Konsequenzen führen, deren Unwahrscheinlichkeit auf der Hand liegt. Zunächst ist zu folgern, daß eine ausfixierte Bromsilberplatte noch die starke Gelatineabsorption aufweisen würde. Hierdurch würde die Kopierfähigkeit sehr erschwert, und wir hätten die Wirkung, als ob wir immer mit stark verschleierten Platten arbeiteten. Daß dies nicht der Fall ist, lehrt die Erfahrung. Aus den Bemerkungen der Verfasser über das „vielfach verzweigte Gerüst“ der Gelatine mit den eingebetteten Bromsilberkörnern geht jedoch scheinbar hervor, daß sie annehmen, daß nur bei Gegenwart beider Bestandteile durch mehrfache Reflexionen eine so große Strecke vom Licht durchlaufen wird, daß die Absorption merklich wird, während nach dem Ausfixieren die Schicht nur einmal durchlaufen wird. Aus den Messungen von Eggert und Noddack, und nach ihrer Annahme, daß die Absorption im Rot ein Gelatineeffekt ist, berechnet sich die mittlere bei der mehrfachen Reflexion in der Gelatine durchlaufene Strecke bei der Spezialplatte zu 0,68 mm, und bei der Reproduktionsplatte zu 0,73 mm. Wenn man hiermit die von Schaum und Bellach¹⁾ gemessene Dicke einer Agfaplatte von 0,0245 mm vergleicht, die wahrscheinlich der Größenordnung nach auch noch für die heutigen Agfaplatten gilt, dann würde der in der Platte durchlaufene Weg fast das 30fache der Schichtdicke ausmachen. Diese Konsequenz erscheint bei dem vollkommenen Mangel anderer unabhängiger Messungen über diese Verhältnisse zunächst äußerst unwahrscheinlich.

Die letzten Betrachtungen führen also dahin, daß die in der Tabelle 2 von Eggert und Noddack angeführten und in die vierte Spalte der auf S. 234 wiedergegebenen Tabellen übernommenen Absorptionswerte praktisch ausschließlich auf Rechnung des fein verteilten Bromsilbers kommen. Die Werte für das Güteverhältnis in den Tabellen 6 bis 9 sind also noch weiter zu verkleinern als durch den Faktor a angezeigt wurde. Das photochemische Äquivalentgesetz ist in der üblichen Weise also bei den photographischen Bromsilber-

¹⁾ K. Schaum und V. Bellach, Phys. ZS. 4, 4, 1902; vgl. auch Eder, Handbuch der Photographie 3, 818.

gelatineplatten auch in der neuen Arbeit von Eggert und Noddack nicht bestätigt worden¹⁾, und ich muß meine Folgerungen, die ich aus diesem negativen Befund in der früheren Mitteilung gezogen habe, weiterhin aufrechterhalten. Inzwischen sind allerdings von anderer Seite indirekte Gründe vorgebracht worden²⁾, nach denen aus Messungen über Korngrößen unter Berücksichtigung ihrer Entwickelbarkeit die Anwendung von Quantenvorstellungen bei den photographischen Schichten wahrscheinlich ist. Die wichtige Frage aber nach der Natur des latenten Bildes, ob dieses tatsächlich aus metallischem, fein verteiltem Silber besteht, oder nicht, ist auch jetzt noch nicht entschieden.

¹⁾ Da Nernst und Noddack (l. c., S. 112) die vermutete Bestätigung des Äquivalentgesetzes an der Bromsilberplatte durch Eggert und Noddack den „einzigen Fall“ nennen, in dem das Gesetz in einem festen System bestätigt wurde, bin ich leider genötigt, noch einmal darauf hinzuweisen, daß der einzige Fall im festen System auch jetzt noch die von meinen Schülern und mir (F. Weigert und W. Schoeller, Berl. Akad. Ber. 1921, S. 641; W. Schoeller, Diss. Leipzig 1921; E. Schubert, Diss. Leipzig 1923) untersuchten Auskopieremulsionen sind. Eine experimentelle Widerlegung unseres Befundes ist mir bisher nicht bekannt geworden, und ich werde demnächst neue Messungen publizieren, welche die früheren Ergebnisse bestätigen.

²⁾ Vgl. unter anderem Fr. Silberstein, Phil. Mag. **44**, 257, 1922; A. P. H. Trivelli und F. L. Richter, ebenda **44**, 252, 1922.

Berichtigung

zur Arbeit: Das β -Strahlenspektrum von UX_1 und seine Deutung¹⁾ von Lise Meitner.

Die Tabelle 3, S. 59 dieser Arbeit enthält zwei sinnstörende Druckfehler in den Zahlenangaben. Sie wird daher hier mit den richtigen Zahlenwerten wiedergegeben.

Tabelle 3. β -Strahlenspektrum von UX_1 .

	H_α	Energie	Intensität
1	1163 (Band)	$1,84 \cdot 10^{-7}$ Erg	schwach
2	1057	$1,44 \cdot 10^{-7}$ "	"
3	1028	$1,370 \cdot 10^{-7}$ "	mittel
4	927	$1,131 \cdot 10^{-7}$ "	"

¹⁾ ZS. f. Phys. **17**, 54—66, 1923.

Berichtigung

zur Arbeit: Das Tyndallphänomen in Flüssigkeiten¹⁾ von Richard Gans.
Gleichung (60), S. 368 lautet

$$h = \frac{8\pi^3 k T}{3\lambda^4} \left[\beta \frac{(\nu^2 - 1)^2 (\nu^2 + 2)^2}{9} + \frac{8\pi \nu \lambda B}{3\xi} \right].$$

Die unnummerierte Gleichung unmittelbar vor Gleichung (102), S. 380 lautet

$$h = \frac{8\pi^3 k T}{3\lambda^4} \beta (\nu^2 - 1)^2 \left(\frac{\nu^2 + 2}{3} \right)^2.$$

¹⁾ ZS. f. Phys. **17**, 353—397, 1923.

Das Elektronenaffinitätsspektrum des Jodatoms.

Von Walther Gerlach und Fritz Gromann in Frankfurt a. M.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1923.)

Vor zwei Jahren hat J. Franck¹⁾ unter Richtigstellung und Erweiterung einer von K. Fajans²⁾ stammenden Überlegung über die optische Messung der Elektronenaffinität in überzeugender Weise dargelegt, daß die Bildung eines negativen Ions durch Vereinigung eines freien Elektrons mit einem elektronegativen Atom zur Emission eines kontinuierlichen Spektrums bestimmter Art Veranlassung gibt. Die Überlegung ist die gleiche, welche das an das Ende einer Absorptionsreihe sich anschließende kontinuierliche Spektrum im Bohrschen Sinne deutet: Rekombiniert ein freies, ruhendes Elektron mit einem positiven Atomion, so wird die hierbei freiwerdende potentielle Energie als Strahlung der Grenzfrequenz der niedrigsten Hauptserie des neutralen Atoms auftreten. Die bei der Vereinigung eines Elektrons mit einem elektrisch neutralen, aber elektronegativen Atom freiwerdende Energie, die man gewöhnlich als „Elektronenaffinität“ bezeichnet, soll so ebenfalls zu einer Emission führen, deren Frequenz im Bohrschen Sinne aus $\nu = \frac{\varepsilon V}{h}$ sich berechnet, wobei εV die in elektrischen Einheiten gemessene Elektronenaffinität E bedeutet. Ist das Elektron vor dem Vereinigungsprozeß nicht in Ruhe, sondern mit einer gewissen kinetischen Energie $\frac{1}{2}\mu v^2$ begabt, so wird die gesamte, vom System elektronegatives Atom + bewegtes Elektron bei der Ionenbildung abgegebene Energie in Strahlung umgesetzt gemäß $h\nu_i = E + \frac{1}{2}\mu v_i^2$. Da von vornherein kein Geschwindigkeitswert v_i ausgezeichnet ist, so wird einer größeren Anzahl von Ionenbildungen die Emission eines kontinuierlichen Spektrums mit einer roten Grenze $\nu_0 = \frac{E}{h}$ folgen. Diese Emission bezeichnen wir als „Elektronenaffinitätsspektrum“.

In den Steubingschen³⁾ Aufnahmen des Jodspektrums glaubte Franck eine Emission von der erwarteten Art zu erkennen: ein kontinuierliches Spektrum mit einem schroffen Intensitätsabfall nach langen Wellen zu bei λ 4800 Å. Eine ganz ähnliche Emission findet

¹⁾ J. Franck, ZS. f. Phys. **5**, 428, 1921.

²⁾ K. Fajans, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 714, 1919.

³⁾ W. Steubing, Ann. d. Phys. **64**, 673, 1921.

sich im Spektrum des Broms [Eder und Valenta¹⁾, rote Grenze bei 4200], sowie des Chlors [E. v. Angerer²⁾, rote Grenze bei 3180]. Da das Spektrum dem Jodatome zugehören soll, so ist es in hochdissoziiertem Joddampf mit besonderer Stärke zu erwarten: dies schienen auch Steubingsche Versuche bei 450° und $\frac{1}{10}$ mm Joddampfdruck zu zeigen, in welchen eine starke Schwächung des dem Molekül zugehörigen grünelbten Bandenspektrums relativ zum kontinuierlichen Spektrum zum Ausdruck kam. Jedoch fand bald darauf St. Landau³⁾, daß bei viel höheren Temperaturen und entsprechend erheblich stärkerer Dissoziation⁴⁾ dieses kontinuierliche Spektrum verschwand. Schon seit der Franckschen Mitteilung hatten die Verfasser eine eingehende Untersuchung des Jodspektrums begonnen. Von den bezüglich der Banden- und Linienemission erhaltenen Resultaten, die in kurzem eingehend in der Dissertation des einen von uns behandelt werden sollen, sei das hier mitgeteilt, was uns eine eindeutige Identifikation des Elektronenaffinitätsspektrums zu ermöglichen scheint.

I. Das Spektrum bei λ 4800 Å.

Zunächst ergab sich, daß in reinen Jodentladungsröhren, die bei fast allen Versuchen, mit Außenelektroden versehen, im Löschfunkenkreis angeregt wurden, das Auftreten des Steubingschen Spektrums bei 4800 Å nur bei nicht zu niedrigen Dampfdrücken merklich war. Es mußte auf äußerste Reinheit der Röhren geachtet werden, weil Banden, z. B. von CO, N₂, CN oder (CH)-Verbindungen, durch das Jod stark entstellt werden; deshalb sah man auch bei den endgültigen Versuchen ganz von Innenelektroden ab. Wir konnten noch bei Dampfdrücken von etwa 10^{-3} mm die Röhren intensiv erregen — das Leuchtrohr hatte Zimmertemperatur —; das kontinuierliche Band und das grünelbte Bandenspektrum trat ganz zurück zugunsten eines äußerst zahlreichen, teils sehr intensiven Linienspektrums. Jedoch besagen diese Versuche noch nicht viel, weil die hohen Elektronengeschwindigkeiten in der Entladungsröhre eher eine Anregung des Atoms als eine negative Ionenbildung erwarten lassen.

¹⁾ Siehe W. Steubing, ZS. f. Phys. **1**, 426, 1920.

²⁾ E. v. Angerer, ebenda **11**, 167, 1922.

³⁾ St. Landau-Ziemecki, Phil. Mag. **44**, 651, 1922.

⁴⁾ Bei Auftreten von Jodfunkenlinien verschwindet die 4800-Emission, vgl. M. Kimura, Mem. of College of Science, Kyoto **4**, 167, 1920; ferner R. Wood und Kimura, Astrophys. Journ. **46**, 181, 1917: Bei hoher Stromdichte und hoher Temperatur wird die Emission 4800–4300 geschwächt, die Funkenlinien werden intensiv.

Ferner erschien uns bei okularer Beobachtung in einem lichtstarken Spektrographen mit großer Dispersion der Anstieg des Spektrums an der langwelligen Grenze nicht so besonders scharf, sehr im Gegensatz zu Steubings Photographien, die aber mit unseren Aufnahmen ganz übereinstimmten, wenn unsere Platten mit Pinachrom — wie Steubing das tat¹⁾ — sensibilisiert waren. Als wir dann mit Pinaflavol Höchst sensibilisierten, dessen Wirkung gerade von $\sim 4800 \text{ \AA}$ nach langen Wellen sich erstreckt, zeigte sich ein breiter Intensitätsanstieg, dessen rote Grenze und Maximum mit zunehmender Belichtungszeit ganz erheblich nach langen Wellen sich verschob und nicht mehr definiert gemessen werden konnte. In dem von Steubing angegebenen „optisch leeren“²⁾ Gebiet von etwa 200 \AA (4800 bis 5000 \AA) treten neben einem kontinuierlichen Grunde, der eine Fortsetzung des Bandenspektrums sein dürfte, über 30 Jodlinien auf. Weiterhin zeigte sich ganz deutlich im Anfang dieses Spektrums bei 4800 ein starkes Schwärzungsmaximum, welches in Verbindung mit dem schroffen Anstieg der Empfindlichkeit der pinachromsensibilisierten Platten gerade bei 4800 die scharfe Grenze des Steubingschen Spektrums bedingt. Ferner ergab sich, daß der Intensitätsabfall in den Steubingschen Photogrammen — wie auch Steubing bemerkt — nach kurzen Wellen zu durch die starke Absorption seines Flintglasprismas bedingt war. Als nämlich statt Glasröhren Entladungsröhren aus Quarz in Verbindung mit dem großen Hilgerschen Quarzspektrographen verwendet wurden, fand man einen kontinuierlichen Untergrund recht erheblicher und merklich gleichmäßiger Schwärzung von 4800 \AA bis zu den Wellenlängen (< 2200), bei denen schon die Quarzoptik und die Gelatine der Trockenplatten wieder zu absorbieren beginnen³⁾. Über dieses kontinuierliche Spektrum überlagern sich Bandensysteme von sehr typischem, serienähnlichem Charakter, die sich fünfmal wiederholen. Der Anfang des zweiten dieser Systeme fällt genau mit dem zweiten Intensitätsanstieg in Steubings Spektrum bei $\lambda 4300 \text{ \AA}$ zusammen, und es ist sehr wahrscheinlich, daß im Anfang des ersten Steubingschen Maximums das erste dieser Bandensysteme in stark verwaschener, nicht mehr

¹⁾ W. Steubing, Ann. d. Phys. 58, 55, 1919; bezüglich Sensibilisation vergleiche S. 74.

²⁾ Steubing, ZS. f. Phys. 1, 426, 1920; vgl. S. 428 und den Hinweis darauf selbst auf die Aufnahme von R. W. Wood.

³⁾ Es sei hier besonders auf dieses kontinuierliche Spektrum aufmerksam gemacht, welches seiner Gleichmäßigkeit und großen Ausdehnung wegen als Spektrum für Absorptionsuntersuchungen wohlgeeignet sein dürfte.

aufgelöster Form vorliegt, ebenfalls überlagert von dem kontinuierlichen Bande von ~ 4900 bis 2100^1).

Die Bande 4300 konnten wir auch auflösen, die Bande 4800 dagegen nicht, sie ist lichtschrach im Vergleich zu 4300 .

Somit scheint es wahrscheinlich, daß die Francksche Ansicht, das Elektronenaffinitätsspektrum sei identisch mit dem Steubingschen Spektrum $\lambda 4800$, nicht haltbar ist.

II. Das Spektrum bei 3460 \AA .

An einer Stelle des Emissionsspektrums, bei 3400 \AA , liegt ein Emissionsgebilde gänzlich anderer Art als die Banden des Jods oder auch als andere bekannte Banden. Irgend eine Struktur konnten wir nicht erkennen, dagegen fiel seine scharfe langwellige Grenze in die Augen. Auf dieses kurze kontinuierliche Band, das wir bei allen Jodaufnahmen fanden, auch wenn die Entladungen durch Dampf von weniger als 1_{100} bis 1_{1000} mm hindurchgingen, wo die anderen Bandensysteme fast ganz verschwanden, wird bereits in der grundlegenden Arbeit von H. Konen²) über das Jodspektrum hingewiesen: sie wird als steter Begleiter des Jodfunkenpektrums bezeichnet. Wir haben daher diese Bande oder besser dieses kurze kontinuierliche Band näher untersucht. Zunächst ergab sich, daß bei allen Entladungsbedingungen (vor allem Druck, Temperatur und Spannung variiert) dieses Band auffällig hell war; vor allem sah man leicht, daß die Lage seiner langwelligen Grenze unabhängig von der Belichtungszeit und den Entladungsbedingungen war. Irgend eine Verunreinigung kommt nicht in Frage. Auch fand sich in allen Aufnahmen kein gleichartiges Gebilde an irgend einer anderen Stelle im ganzen Spektrum.

Nach einigen Versuchen gelang es, das ganze Spektrum des Jods bei Temperaturen von 500 bis 1050°C aufzunehmen, ohne im sichtbaren Spektralgebiet durch die Strahlung des Ofens eine auch nur geringe Schwärzung zu bekommen. Dies ist außer durch die passende Konstruktion des Ofens durch Verwendung sehr reinen Quarzes für das Entladungsrohr erreicht. Fünf Serien von Aufnahmen bei den hohen Temperaturen — meist 500 , 880 , 1050°C — wurden unter Variation des Dampfdruckes von $0,1$ bis 10 mm und der Be-

¹) Sowohl das kontinuierliche als auch das Bandenspektrum des Jods im violetten und ultravioletten Gebiet haben sehr weitgehende Ähnlichkeit mit den entsprechenden Emissionen des Quecksilberdampfes. Wir werden später eingehender hierauf zurückkommen.

²) H. Konen, Ann. d. Phys. **65**, 257, 1898; S. 270 (Tabelle) gibt Konen die langwellige Grenze dieses „dunklen Streifs“ zwischen 3428 und 3435 an.

lichtungszeit im Verhältnis 1:5 gemacht. Hierbei ergaben sich unter allen Bedingungen die folgenden Resultate.

Die Intensität des grünelbroten Bandenspektrums wird allein durch Temperaturerhöhung stark herabgesetzt bis zu völligem Verschwinden, ohne einen irgendwie eindeutigen Zusammenhang mit dem kontinuierlichen Bande 4900 bis 2100 oder mit den genannten Bandenseriensystemen im Ultraviolett oder mit dem zur Diskussion stehenden Band bei 3460 Å. Die ultravioletten Banden wurden bei gleichbleibendem niederen Dampfdruck von 0,1 bis 0,2 mm mit höherer Temperatur zunächst sämtlich stärker¹⁾, natürlich auch die Steubingsche Grenze 4800, ganz im Einklang mit dessen Angaben. Erst wenn die Temperatur sehr hoch wird und bei 1050° C der Joddampf thermisch sehr weitgehend dissoziiert ist, geht die Intensität der Banden merklich zurück im Vergleich mit dem nun sehr hell werdenden Bande 3460. Gleichzeitig erscheint das linienreiche Spektrum des Jodatoms. Absolute Intensitätsmessungen sind natürlich unmöglich bzw. wegen der weder kontrollierbaren noch willkürlich einstellbaren Entladungsbedingungen ohne Bedeutung. Deshalb muß man sich auf die Angabe beschränken, in welcher Weise sich die Helligkeiten der einzelnen Spektralteile relativ zueinander ändern. Die erste der beiden folgenden Zahlenreihen gibt das Intensitätsverhältnis der Emissionen bei 3460 und bei 4800, die zweite das gleiche für die Emissionen 3460 und den nach kürzeren Wellen liegenden Banden, beide für konstanten Dampfdruck von 0,2 mm als Funktion der Temperatur des Leuchtrohres:

Tabelle 1.

Temperatur:	~ 20° C	500° C	880° C	1050° C
Intensitätsverhältnis 3460/4800 . . .	2,5	2,7	2,8	> 3,6
" 3460/~ 3300 . . .	1	1,15	1,25	> 1,6

Man ersieht hieraus die Zunahme der Intensität des 3460-Bandes bei zunehmender Dissoziation des Joddampfes.

Die Fig. 1 und 2 geben zwei typische Aufnahmen. Fig. 1 zeigt den Bereich 4000 bis 6500 Å mit pinaflavolsensibilisierten Platten. Die Bedingungen der Aufnahmen sind:

- I. Dampfdruck 0,2 mm (~ 20° C)²⁾ . . . 120 Min. belichtet.
- II. Hier nicht interessierend.
- III. Dampfdruck 0,001 mm, Leuchtrohr 20° C . 120 " "
- IV. " 8 mm, Leuchtrohr 75° C . 30 " "

1) Vielfach geht diesem Stärkerwerden der uv -Banden eine starke Abschwächung der grünelbroten Banden parallel.

2) Das ganze Rohr auf Zimmertemperatur, keine merkliche Erwärmung.

Der Pfeil \uparrow gibt die Wellenlänge 4800 \AA . Man sieht die starke Struktur in dem Steubingschen Spektrum bei 4800 \AA . Die Aufnahme 1 entspricht etwa den Bedingungen in Steubings Aufnahme VIII in Ann. 64, 1921.

Fig. 2 zeigt den Spektralbereich 4800 bis 2700 , \uparrow ist 4800 , \times 3460 , unter den Bedingungen:

	Dampfdichte mm	Temperatur des Leuchtrohres $^{\circ}\text{C}$	Belichtungszeit Min.
1	0,2	~ 20	30
2	~ 10	~ 60	
3	~ 10	500	
4	0,2	500	
5	~ 10	880	
6	0,2	880	
7	0,2	1050	

Man achte besonders auf das Zurücktreten der Banden und auf das Auftreten von Linien bei der höchsten Temperatur und niederem

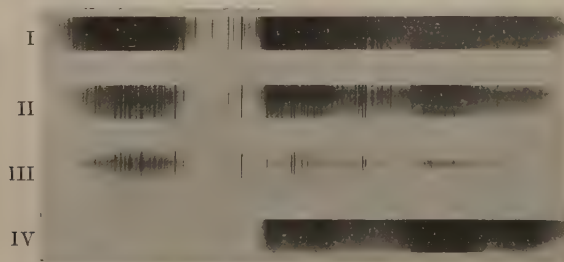


Fig. 1.

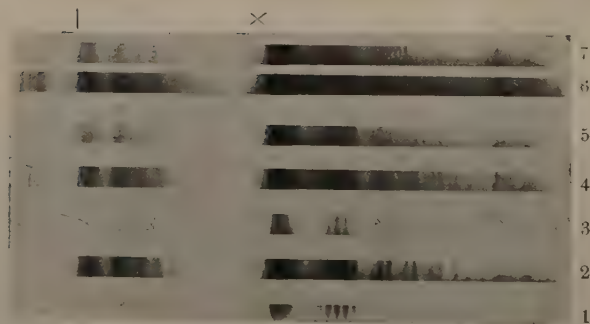
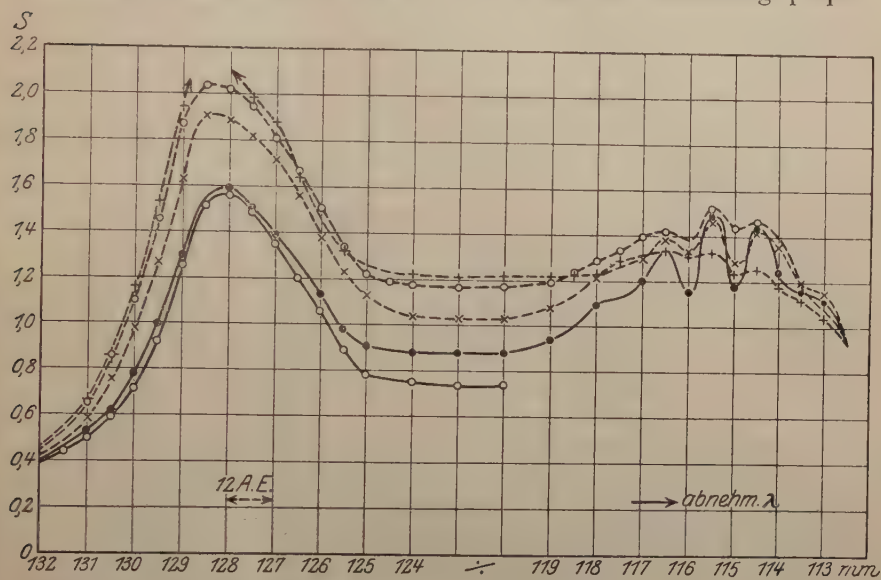


Fig. 2.

Dampfdruck, wo die Dissoziation bereits eine sehr hohe ist, sowie auf die alles überstrahlende Intensität des kontinuierlichen Bandes bei 3460 \AA .

Wir geben im folgenden weiterhin die photometrischen Auswertungen einiger Aufnahmen; und zwar in Fig. 3 die Emission 3460 im Vergleich mit der nach kurzen Wellen sich anschließenden Bande; es wird in Fig. 4 das Photometrierungsergebnis für die Steubingsche Grenze bei 4800 Å hinzugefügt, mit gut sensibilisierter Platte und verschiedenen Belichtungszeiten aufgenommen¹⁾. Die Schwärzungsmaße sind vergleichbar, bis zu $S = 2$ ist die Schwärzung propor-

Fig. 3. λ 3460 bis 3340 Å.

Dampfdruck 0,2 mm.

Temperatur des Leuchtrohrs: $\sim 200^\circ \text{C}$ }
 \times 500° C } Belichtungszeit 30 Min.
 \ominus 880° C }
 $+$ 1050° C }
 $--\bigcirc--$ 880° C }
 " 6 "

tional der Intensität, darüber hinaus wächst S langsamer. Daher haben wir auch in den vorstehenden Zahlenreihen der Tabelle 1 das Zeichen $>$ zu diesen Schwärzungen hinzugesetzt. Ein Abschnitt der Abszisse bedeutet in beiden Figuren etwa 12 Å. Die Kurven sind mit dem Hartmannschen Mikrophotometer erhalten.

Der Vergleich der beiden Figuren zeigt nicht nur augenfällig den gänzlich verschiedenen Charakter der beiden Emissionen bei 4800 und 3460, vor allem den ganz wesentlich steileren langwelligen Anstieg der letzteren, sondern auch die Zunahme der Helligkeit von 3460 gegenüber der ihm folgenden Bande mit zunehmender Tempe-

¹⁾ Vgl. hierzu unsere Bemerkungen S. 241.

ratur, also zunehmendem Dissoziationsgrade. Die in Fig. 1 mit eingezeichnete Kurve für kurze Belichtungszeit zeigt, daß Lage und Schärfe dieses Anstiegs hiervon unabhängig sind.

Die Messung der Wellenlänge des Anstiegs ließ sich recht genau ausführen, verschiedene Messungen und verschiedene Aufnahmen geben Werte, welche zwischen 3458 und 3463 Å liegen; bei 3470 ist noch keine Spur einer Schwärzung erkennbar, 3450 liegt schon im

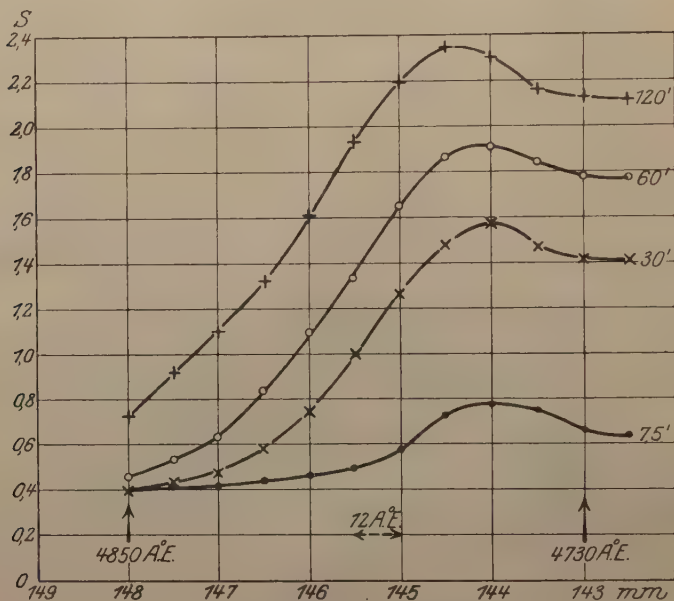


Fig. 4. λ 4850 bis 4700 Å.

Dampfdruck 0,2 mm.

Temperatur des Leuchtrohres $\sim 20^\circ \text{C}$.

Belichtungszeit: 7,5 Min. \times 30 Min. \circ 60 Min. $+$ 120 Min.

stark geschwärzten Teil. So dürfte die Genauigkeit der Grenzwellenlänge 3460 Å mit ± 3 Å eher zu ungünstig eingeschätzt sein.

Es scheint uns somit begründet, das kontinuierliche kurze Band 3460 bis 3340 dem Jodatome zuzuordnen. Ferner wird dieses als das Elektronenaffinitätsspektrum des Jodatoms im eingangs erläuterten Sinne betrachtet, da es allen an dieses zu stellenden Anforderungen vollständig und zwanglos genügt. Aus der langwelligen Grenze dieses Spektrums berechnet sich die Elektronenaffinität des Jodatoms zu $81,8 \pm 0,2$ cal pro Mol.

III. Theoretische Berechnungen der Elektronenaffinität.

Es scheint interessant, dieses Ergebnis der spektroskopischen experimentellen Messung der Elektronenaffinität mit theoretischen Überlegungen zu vergleichen, welche unter Annahme bestimmter Vorstellungen diese Größe zu berechnen gestatten. Man wird aus einem solchen Vergleich ein Urteil über den Gültigkeitsbereich der Theorie gewinnen können.

Borns¹⁾ Gittertheorie der Kristalle liefert für die Gitterenergie der Jodide des Natriums und des Kaliums die Werte in Kalorien:

$$U_{\text{NaJ}} = 158_{(n=9)} \text{ bzw. } 155_{(\mu=8,46)},$$

$$U_{\text{KJ}} = 144_{(n=9)} \text{ bzw. } 144_{(n=9,16)}.$$

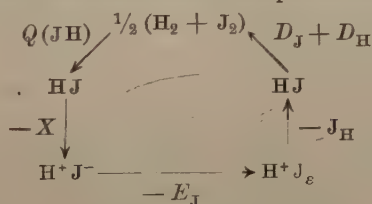
(In Klammern sind die der Berechnung zugrunde gelegten Abstoßungsexponenten angegeben.) Nach dem in einer früheren Arbeit über das gleiche Thema von Born und Gerlach²⁾ gegebenen Schema und unter Zugrundelegung der dort angegebenen Werte für die Bildungswärme der Alkalijodide, für die Schmelzwärme und Ionisierungsenergie des Na- bzw. K-Atoms und der Dissoziationswärme des Jods berechnet sich für die Elektronenaffinität des Jodatoms aus:

$$\text{NaJ} \dots\dots\dots 80 \text{ bzw. } 83 \text{ cal}$$

$$\text{KJ} \dots\dots\dots 82 \text{ „}$$

Diese Werte sind in geradezu auffällig guter Übereinstimmung mit unserem direkt gemessenen Werte 81,8 cal.

Ein gänzlich anderer Weg zur Berechnung der Elektronenaffinität schließt sich an P. Knippings³⁾ direkte Messung der Ionisierungsenergie des Jodwasserstoffs an. Man versteht die Berechnungsart leicht nach folgendem Schema eines Kreisprozesses:



X ist die von Knipping mit der Elektronenstoßmethode gemessene Ionisierungsspannung des Jodwasserstoffs: $13,4 \pm 0,2$ Volt (maximaler Fehler). Diese Zahl ist um rund 0,7 Volt zu verkleinern, da Knipping seine Messungen noch auf die früheren Heliumanregungspotentiale von Franck bezieht, welche nach Franck⁴⁾ um die ge-

¹⁾ M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 679, 1919.

²⁾ M. Born und W. Gerlach, ZS. f. Phys. **5**, 433, 1921.

³⁾ P. Knipping, ebenda **7**, 328, 1921.

⁴⁾ J. Franck, ebenda **11**, 155, 1922.

nannte Größe zu korrigieren sind. Diese Korrektur ist sehr sicher, weil sie durch Lymans spektroskopische Messung kontrolliert ist. Somit ergibt sich:

$$X = 12,7 \text{ Volt} \equiv (292 \pm 3) \text{ cal pro Mol.}$$

Unsicher ist die Größe D_H , die Dissoziationsarbeit des Wasserstoffmoleküls (D_H bezieht sich auf $\frac{1}{2}H_2$). Wir nehmen die Werte $2 D_H = 80$ und 94 cal, weil sich für beide gute Gründe angeben lassen; die anderen Daten sind bei Knipping gegeben. Man findet für die Elektronenaffinität E_J

$$\begin{array}{ll} \text{mit } 2 D_H = 80 \text{ cal} & E_J = 78 \pm 3, \\ \text{„ } 2 D_H = 94 \text{ „} & E_J = 85 \pm 3, \end{array}$$

im Mittel also wieder 82 cal. Eine Entscheidung über die D_H -Werte ist aus einem Vergleich unserer Messungen mit diesem berechneten Werte nicht möglich.

Bezüglich einiger weiterer Bemerkungen siehe den Vortrag von W. Gerlach auf dem Physikertag Bonn 1923. Erscheint in der Physikalischen Zeitschrift.

Zusammenfassung.

Im hochdissoziierten Joddampf tritt bei 3460 \AA eine kontinuierliche Emission auf. Wenn die Francksche Theorie des Elektronenaffinitätsspektrums richtig ist, so kann nur diese Emission mit ihm identifiziert werden. Der aus der Grenze dieses Spektrums berechnete Wert der Elektronenaffinität ist in guter Übereinstimmung mit Borns Gittertheorie.

Die Durchführung dieser Messungen war uns nur möglich, weil wir dauernde Unterstützung durch die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, besonders durch die Hoshi-Stiftung sowie durch die Vereinigung von Freunden und Förderern der Universität Frankfurt erhielten; ihnen danken wir ebenso wie den Herren Dr. Berek und Lihotzky (E. Leitz, Wetzlar), Dr. Duden (Farbwerke Höchst), Dr. Heraeus, Hanau, Dr. h. c. Messer und Dr. Schleussner für teils kostenlos, teils zu ermäßigten Preisen überlassenes Material.

Frankfurt a. M., Physik. Institut der Universität, Juli 1923.

Über freie Weglängen langsamer Elektronen in Edelgasen.

Von **H. Sponer** in Göttingen.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juli 1923.)

Einleitung. Nach der kinetischen Gastheorie in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen werden Elektronen von Gasatomen, die den Elektronen gegenüber als ruhend angenommen werden können, elastisch wie an harten Kugeln reflektiert. Ihre mittlere freie Weglänge, das ist der Weg, den sie im Mittel ohne Richtungs- und Geschwindigkeitsänderung zurücklegen, hat dabei einen Wert, den man aus gaskinetischen Überlegungen leicht berechnen kann und der bei kleinen Geschwindigkeiten von der Elektronengeschwindigkeit unabhängig ist. Für größere Geschwindigkeiten hat Lenard¹⁾ gezeigt, daß die Elektronen durch die Atome hindurchgehen können. C. Ramsauer²⁾ und H. F. Mayer³⁾ haben dann gefunden, daß Argon bei kleinen Geschwindigkeiten von dem oben gekennzeichneten Verhalten eine Ausnahme macht. Ramsauer fand nämlich, daß Elektronen von etwa 12 Volt Geschwindigkeit im Ar eine drei- bis viermal kleinere Weglänge zeigen, als die Gastheorie sie fordert. Mit wachsender Elektronengeschwindigkeit nimmt die freie Weglänge dauernd zu, wie es auch nach Lenards Ergebnissen zu erwarten ist. Bei kleineren Geschwindigkeiten als 12 Volt hingegen wächst hier die Weglänge ebenfalls. Ramsauer hat diesen Gang bis 0,7 Volt herunter verfolgt und bis dahin ein ständiges Wachsen der Weglänge feststellen können. Sie hatte bei 0,7 Volt den siebenfachen gaskinetischen Wert. Seine Ergebnisse sind vor kurzem von G. Hertz⁴⁾ bestätigt worden. Dieses außerordentlich auffallende Resultat, das eine größere Durchlässigkeit des Ar-Atoms für langsame als für schnellere Elektronen ergibt und mit den Vorstellungen der kinetischen Gastheorie nicht vereinbar ist, ist kürzlich in einer theoretischen Arbeit von F. Hund⁵⁾ behandelt, in der ein Weg zu seinem Verständnis angegeben wird. Daß Argon mit seinem Verhalten, wie es

¹⁾ P. Lenard, Ann. d. Phys. **12**, 734, 1903.

²⁾ C. Ramsauer, ebenda **64**, 513, 1921; **66**, 546, 1921.

³⁾ H. F. Mayer, ebenda **64**, 451, 1921.

⁴⁾ G. Hertz, Physica **2**, 87, 1922; Proc. Amsterdam **25**, 90, 1922.

⁵⁾ F. Hund, ZS. f. Phys. **13**, 241, 1923.

auch theoretisch zu erwarten ist, nicht allein dasteht, konnten Messungen von R. Minkowski und Verf.¹⁾ zeigen, die den gleichen Weglängeneffekt für Ar, Kr, Xe ergaben und den schon von Ramsauer angegebenen sehr schwachen Effekt bei He und Ne bestätigten. Da er auch bei Hg und Cd, wenn auch schwach, ausgeprägt ist²⁾, legen diese Resultate den Schluß nahe, daß es sich bei dem Weglängeneffekt um eine allgemeine Eigenschaft der Gase handelt. Die Untersuchungen über Kr und Xe, die zwar die Existenz eines starken Effektes einwandfrei ergaben, aber nichts Quantitatives über den Gang der Weglänge mit der Elektronengeschwindigkeit aussagen konnten, haben kurz darauf eine wünschenswerte Ergänzung von C. Ramsauer³⁾ erfahren, dessen Methode diesen Gang festzulegen erlaubt. Dabei ist wieder mit Elektronengeschwindigkeiten bis zu dem Wert 0,7 Volt gearbeitet worden, den die Methode von Ramsauer nicht zu unterschreiten gestattet. Es liegt nun die Frage vor, ob die freie Weglänge ganz langsamer Elektronen unterhalb dieses Wertes weiter wächst, wie es auch nach den Hundschen Überlegungen zu erwarten ist, oder ob für eine ganz kleine Geschwindigkeit ein Maximum vorliegt. Townsend und Bailey⁴⁾ schließen aus der etwas indirekten Berechnung ihrer Versuche auf ein Maximum für Argon bei 0,4 Volt. Dabei werden die Weglängen bis zur Geschwindigkeit 0,15 Volt berechnet. Die vorliegende Untersuchung zeigt nun, daß die freie Weglänge bis hinunter zu 0,0 bis 0,1 Volt ständig größer wird, ergibt also mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit eine stets wachsende Durchlässigkeit des schweren Edelgasatoms. Allerdings kann mit dem angegebenen Verfahren der zahlenmäßige Wert der Weglänge bei dieser Geschwindigkeit nicht angegeben werden.

Methode. Im folgenden sei das Prinzip der Methode angegeben. Wertvollen Rat bei den Überlegungen verdanke ich Herrn Prof. Franck. Zuerst wurde die bereits angegebene „Weglängenschaltung“ in gleicher Weise wie früher benutzt⁵⁾. Von einem Glühdraht ausgehende Elektronen wurden in einem kleinen Raume zwischen dem Glühdraht G und einem ihn eng umgebenden Netz N_1 beschleunigt und traten dann durch N_1 in einen größeren Raum ein, in dem ein sehr kleiner Potentialgradient die Elektronen weiter beschleunigte (Fig. 1). Die Begrenzung dieses zweiten Raumes bildete ein Drahtnetz

¹⁾ R. Minkowski und H. Sponer, ZS. f. Phys. **15**, 399, 1923.

²⁾ Siehe nachfolgende Arbeit von R. Minkowski.

³⁾ C. Ramsauer, Jahrb. f. Radioaktivität und Elektronik **19**, 345, 1923.

⁴⁾ S. S. Townsend und V. H. Bailey, Phil Mag. (6) **44**, 1033, 1922.

⁵⁾ R. Minkowski und H. Sponer, l. c.

N_2 , das mit der zum Galvanometer führenden Platte kurzgeschlossen war. Mißt man die auf die Auffangeplatte gelangenden Elektronen in Abhängigkeit von der sie beschleunigenden Spannung zwischen G und N_1 , so erhält man Kurven, wie sie früher diskutiert worden sind. Hier interessiert nur der Kurvenverlauf von der Anregungsspannung ab. Ist nämlich die beschleunigende Spannung zwischen G und N_1 so groß geworden, daß die Elektronen am Netz N_1 imstande sind, unter Abgabe ihrer Energie ein Elektron des Edelgasatoms auf die nächst höhere Quantenbahn zu heben, so entstehen dabei langsame Elektronen, die wir nun auf ihrem Wege durch den zweiten Raum N_1 bis N_2 betrachten, d. h. das Edelgas dient uns selbst zur Erzeugung der zu beobachtenden langsamen Elektronen.

Nehmen wir einen Augenblick an, die Elektronen hätten alle eine einheitliche Geschwindigkeit und Richtung. Stoßen sie direkt vor dem Netz mit den Gasatomen unelastisch zusammen, so treten sie mit 0 Volt Geschwindigkeit in den Beobachtungsraum ein. Haben diese 0 Volt-Elektronen eine sehr viel größere Weglänge als diejenigen, die vorher bei einer etwas kleineren beschleunigenden Spannung in den zweiten Raum eingetreten waren und noch nicht unelastisch gestoßen hatten, so wird eine Verringerung der Raumladung und dadurch ein Ansteigen des Elektronenstromes eintreten¹⁾. Falls bei einem etwas höheren Spannungswerte, bei dem nach dem unelastischen Stoß Elektronen von etwas über 0 Volt liegender Geschwindigkeit zurückbleiben, der Strom noch stärker ansteigt, so sagt das, daß diese Elektronen eine noch größere freie Weglänge als diejenigen von 0 Volt Geschwindigkeit besitzen. An der Stelle also, an der das Edelgasatom für langsame Elektronen die größte Durchlässigkeit besitzt, wird der steilste Anstieg erfolgen. Da bei den vorliegenden Versuchsbedingungen keine einheitliche Geschwindigkeit und Richtung vorliegt, wird diese Kurve etwas auseinandergezogen erscheinen. Die Stelle des steilsten Anstiegs jedoch wird die gleiche bleiben. Sie zeigt diejenige mittlere Elektronengeschwindigkeit an, bei der die durch unelastischen Stoß langsam gewordenen Elektronen die größte freie Weglänge besitzen (Fig. 2).

Fig. 2 bringt eine im Ar gewonnene Messung zur Darstellung. Kurve A zeigt die direkt gemessenen Werte, Kurve B die daraus

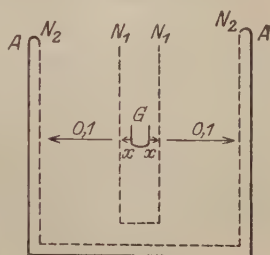
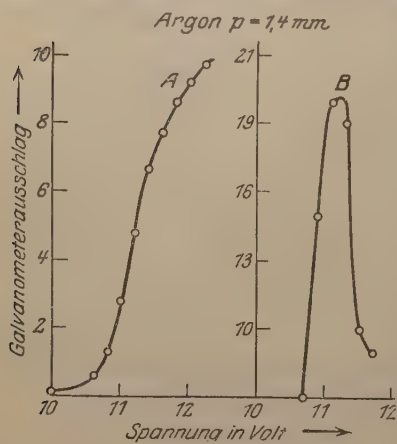


Fig. 1.

¹⁾ Über eine Diskussion von möglichen Fehlerquellen an dieser Stelle siehe R. Minkowski und H. Sponer, l. c., S. 401.

graphisch gewonnene Geschwindigkeitsverteilung. (Die Ordinaten der Kurve A sind nicht die direkt gemessenen Stromwerte, sondern sie sind so verschoben, daß der Stromwert bei 10 Volt zum Nullpunkt wird.) Aus diesen Kurven sehen wir, daß die bei einer beschleunigenden Spannung von 11,2 Volt durch unelastischen Stoß entstehenden

Elektronen die größte freie Weglänge haben.



Um festzustellen, was für Geschwindigkeiten diese Elektronen größter Weglänge haben, bedarf die benutzte Methode einer Ergänzung. Diese liefert das von G. Hertz¹⁾ zur Messung von Anregungsspannungen beschriebene Verfahren, das in der Bestimmung derjenigen beschleunigenden Spannung liegt, bei der die meisten 0 Volt-Elektronen auftreten. Legt man in Fig. 1 zwischen N_2 und A wahlweise ein kleines Gegenfeld von 0,1 Volt oder die

Potentialdifferenz 0 Volt und läßt die übrigen Verhältnisse ungeändert, so hat man damit im Prinzip die Hertzsche Anordnung. Gemessen wird die am Auffänger auftreffende Zahl der Elektronen in Abhängigkeit von der beschleunigenden Spannung im ersten Raume, wobei im letzten Raume das eine Mal kein Gegenfeld und das andere Mal ein kleines Gegenfeld herrscht. Die Differenz zwischen zwei zusammengehörigen Stromwerten dividiert durch den Gesamtstrom ist ein Maß für die Anzahl der Elektronen, die noch Geschwindigkeiten besaßen zwischen 0 Volt und dem Voltwert des angelegten kleinen Gegenfeldes. Da bis zu dem Netz N_2 die Verhältnisse im Versuchsapparat bei beiden Messungsverfahren die gleichen sind, so kann man, sobald der letzte Raum N_2 -Auffänger, der bei der Messung der Weglänge kurzgeschlossen war, frei von Kontaktpotentialen ist, die Ergebnisse beider Versuchsreihen unmittelbar miteinander vergleichen. Da man jedoch durch eventuell vorkommende kleine Kontaktpotentiale zwischen dem zweiten Netz N_2 und dem Auffänger A falsche Werte bei dem Hertzschen Verfahren vorgetäuscht bekommen kann, muß man eine Möglichkeit suchen, Kontaktpotentiale bestimmen zu können. Bei näherer Überlegung zeigt es sich nun, daß Kontaktpotentiale in be-

¹⁾ G. Hertz, Proc. Amsterdam 25, 179, 1922.

beschleunigendem Sinne die Messungsergebnisse nicht fälschen können, während Kontaktpotentiale im entgegengesetzten Sinne die Lage der Kurve verschieben können. Zur näheren Erläuterung wollen wir ein Zahlenbeispiel betrachten.

Die aus dem Hertzschen Verfahren gewonnenen Kurven zeigen ein Maximum an derjenigen Stelle, bei der prozentual die meisten Elektronen Geschwindigkeiten zwischen beispielsweise 0 und 0,1 Volt besaßen. Nehmen wir nun zwischen dem Netz N_2 und A ein unbekanntes Kontaktpotential von vielleicht 0,5 Volt an im Elektronen verzögernden Sinne und legen wir zwischen N_2 und A ein Gegenfeld von 0,1 bzw. 0,2 Volt, so wird in Wirklichkeit die Zahl der Elektronen bestimmt, die hauptsächlich Geschwindigkeiten zwischen 0,6 und 0,7 Volt besessen haben. Das Maximum der Kurve möge in dieser gedachten Messung bei 12,0 Volt liegen. Das würde heißen, daß die bei einer beschleunigenden Spannung von 12 Volt gebildeten langsamen Elektronen in der Mehrzahl Geschwindigkeiten zwischen 0,6 und 0,7 Volt besessen haben. Vermindern wir nun die Gegenspannung auf 0,0 bis 0,1 Volt, d. h. bei Berücksichtigung des Kontaktpotentials auf 0,5 bis 0,6 Volt, so wird nun das Maximum der Kurve nach 11,9 Volt gewandert sein. Auf diese Weise möge nach und nach das Kontaktpotential kompensiert und damit bei einer beschleunigenden Spannung von 0,4 bzw. 0,5 Volt, in Wahrheit einer verzögernden Spannung von 0,1 bzw. 0,0 Volt, die Stelle des Maximums auf den Wert 11,4 Volt verschoben worden sein. Erhöhen wir das beschleunigende Potential um ein weiteres Zehntel, so werden die Elektronen in dem letzten Raume nur weiter beschleunigt, es werden aber keine mehr ausgeblendet und das Maximum verschiebt sich nicht mehr. Die Elektronen erhalten einfach alle eine kleine Zusatzgeschwindigkeit, die aber in der Messung nur insofern zum Ausdruck kommt, als daß die Kurven nun bei weiterer Steigerung der beschleunigenden Spannung im letzten Raume anfangen, etwas unschärfer zu werden. Man kann also nach diesen Überlegungen feststellen, ob man ein Kontaktpotential im verzögernden Sinne zwischen N_2 und A liegen hat, indem man auf diejenige kleine beschleunigende Spannung zwischen N_2 und A achtet, von der ab das Kurvenmaximum sich nicht mehr verschiebt. In entsprechender Weise ist festzustellen, ob Kontaktpotentiale im beschleunigenden Sinne vorliegen. Fig. 3 und 4 zeigen im Ar gewonnene Messungen, die unter den gleichen Bedingungen aufgenommen sind, wie die in Fig. 2 dargestellte Weglängenkurve. Man sieht daraus, daß von einer beschleunigenden Spannung von 0,0 bis 0,1 Volt ab sich die Lage des Maximums nicht mehr verschiebt; es liegt bei 11,3 Volt.

Mehr als $\frac{1}{10}$ Volt Kontaktpotential im verzögernden Sinne hat demnach zwischen N_2 und A nicht gelegen. Das war auch zu erwarten, da alle Metallteile des Versuchsapparates aus Platin waren, das vor den Versuchen durch längeres Heizen des Apparates in einem elektrischen Ofen auf 300° gut entgast wurde. Vergleichen wir nun dieses Resultat mit der nach der Weglängenschaltung gewonnenen

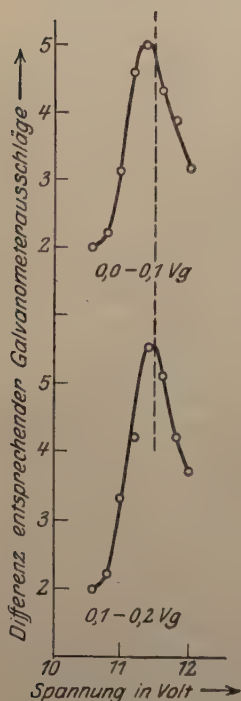


Fig. 3.

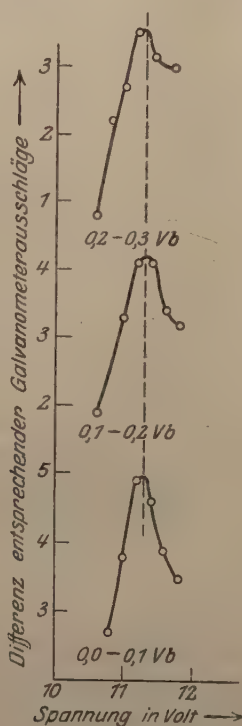


Fig. 4.

Kurve, so zeigt sich, daß der steilste Anstieg hier um $\frac{1}{10}$ Volt niedriger liegt als die Stelle, bei der die meisten 0 Volt-Elektronen entstanden. Da der Betrag von $\frac{1}{10}$ Volt Differenz innerhalb der Meßgenauigkeit liegt, so ist man zu dem Schlusse berechtigt, daß das Maximum der freien Weglänge bei Elektronengeschwindigkeiten zwischen 0,0 bis 0,1 Volt liegt.

Beide Messungsverfahren wurden in einem größeren Druckintervall benutzt. Wie zu erwarten, ergab bei tiefen Drucken die Hertzsche Methode

die schärfsten Kurven, während die Anomalie der Weglänge bei hohen Drucken sich am stärksten bemerkbar machte. Ein mittlerer Druck ergab bei beiden Verfahren brauchbare Resultate, die zum Vergleich der Kurven untereinander benutzt wurden. Die abgebildeten Kurven beziehen sich auf diesen Druck.

Ergebnisse. Die im Ar gewonnenen Resultate sind oben bereits mitgeteilt worden. Es ist noch dazu zu bemerken, daß die Fig. 3 und 4 nicht die durch den Gesamtstrom dividierten Differenzen darstellen, sondern Absolutwerte sind. (Doch habe ich mich überzeugt, daß dadurch die Lage der Maxima nicht gefälscht wird.) Die

von G. Hertz¹⁾ für Ar angegebenen Werte der Anregungsspannungen bei 11,55 Volt, 13,0 Volt und 14,0 Volt konnten bestätigt werden.

Die Messungen wurden fernerhin mit Kr und Xe²⁾ ausgeführt. Fig. 5 gibt eine Weglängenkurve im Kr wieder, aus der ersichtlich ist, daß bei beschleunigenden Spannungen von 8,2 und 9,3 Volt Elektronen größter Weglänge entstehen. Die Kurven 6 und 7 (Fig. 6 und 7) geben entsprechende Messungen im Kr wieder nach der Hertzschen Methode. Aus diesen ist ersichtlich, daß die Anregungsspannungen im

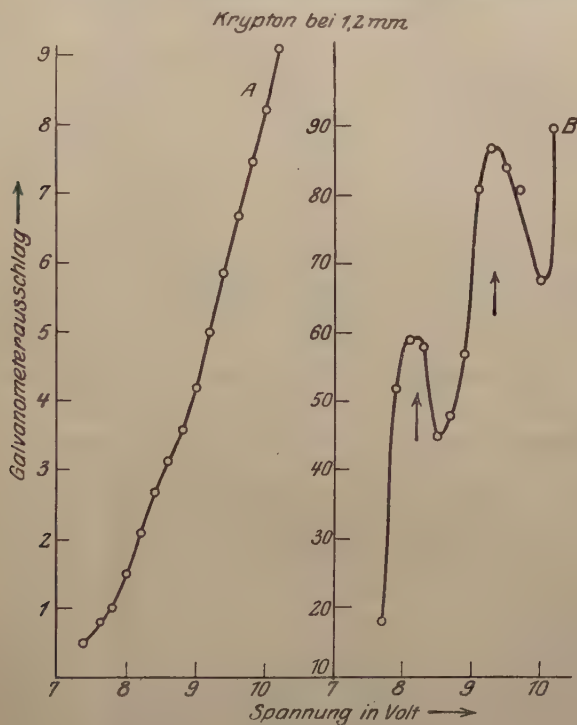


Fig. 5.

Kr sich bei 8,4 und 9,5 Volt bemerkbar machen, so daß man auch hier sagen kann, daß innerhalb der Fehlergrenzen, die bei diesen Messungen etwas größer waren als bei den vorigen, die Elektronen größter freier Weglänge solche mit Geschwindigkeiten zwischen 0,0 und 0,2 Volt sind. Um die Absolutwerte der Spannungen festzustellen,

¹⁾ G. Hertz, l. c.

²⁾ Das Krypton und Xenon stammt aus dem Vorrat, den ich durch die Freundlichkeit von Herrn Dr. Pollitzer der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Hölriegelskreuth, verdanke.

muß man die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen berücksichtigen. Dies geschieht am einfachsten, indem man ein Gas mit bekannten Anregungsspannungen zumischt. Fig. 8 gibt eine Messung in einem Gemisch He-Kr wieder. Danach würde man die Anregungsspannungen auf 8,4 und 9,6 Volt zu korrigieren haben, doch möchte ich

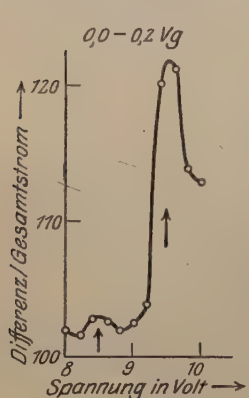


Fig. 6.

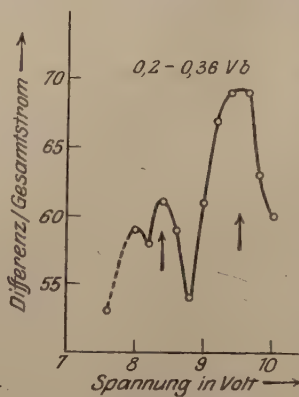


Fig. 7.

die Genauigkeit nur auf $\pm 0,2$ Volt veranschlagen. Bei einigen Meßreihen schienen unterhalb von 8,5 Volt noch andere Anregungsstufen zu liegen, doch steht nicht sicher fest, ob sie Kr oder Xe angehören, das zu 5 Proz. im Kr enthalten war. Die genaue Lage der Anregungsspannungen, die ins Schumanngebiet

fallen, soll in einer weiteren Arbeit optisch untersucht werden. Hingewiesen soll noch darauf werden, wie deutlich man die verschiedenen Anregungsspannungen im He erhält¹⁾.

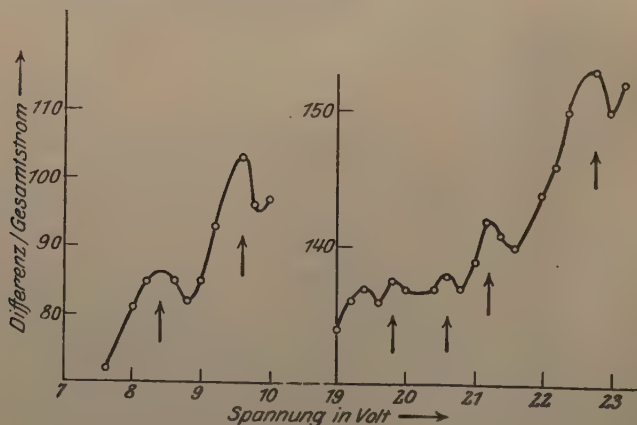


Fig. 8.

Es traten die Glieder auf 0,5 S — 1,5 s (19,75 Volt), 0,5 S — 1,5 S (20,55 Volt), 0,5 S — 2 P (21,2 Volt), 0,5 S — 3 P (22,9 Volt) bei Volt-

¹⁾ J. Franck und P. Knipping, Phys. ZS. **20**, 484, 1919 und ZS. f. Phys. **1**, 320, 1920.

werten, die mit den aus den Serien berechneten, nunmehr genau bekannten Werten innerhalb des Meßfehlers von höchstens $+0,2$ Volt übereinstimmen. Eine größere Genauigkeit läßt sich unschwer erreichen. Diese Tatsachen werden als Bestätigung der Franck-Knippingschen Messungen erwähnt, da man immer wieder in der Literatur die Behauptung findet, daß durch Elektronenstoß sich nur die Resonanz- und Ionisierungsspannung bestimmen ließe¹⁾. Das nicht mit einem Pfeil bezeichnete Maximum bedeutet die Wiederholung des bei $9,6$ Volt auftretenden Quantensprunges von Kr. Die Ionisierungsspannung des Kr wurde zwischen 12 und 13 Volt festgestellt. Es ist in dieser Arbeit auf die Festlegung der Anregungs- und Ionisierungsspannungen mit Hilfe der Elektronenstoßmethoden wenig Wert gelegt worden, weil ich erfahren habe, daß diese Untersuchung an anderer Stelle ausgeführt werden soll.

Auch bei Xe kann man sagen, daß hier die Elektronen größter Weglänge solche mit allerkleinsten Geschwindigkeiten sind, da die Spannung, bei der Elektronen größter freier Weglänge entstanden, innerhalb der Meßgenauigkeit zusammenfällt mit der Lage der Maxima in den Kurven nach dem Hertzschen Verfahren. Die Lage von Anregungsspannungen möchte ich in der Nähe von $8,0$ und $8,8$ Volt angeben, während Ionisation zwischen 11 und 12 Volt stattfindet. Die optischen Untersuchungen sollen auch hier die Werte genau festlegen.

Zusammenfassung. Es wurde gezeigt, daß die mittlere freie Weglänge von langsamen Elektronen in den Edelgasen Ar, Kr und Xe mit abnehmender Geschwindigkeit bis zu etwa 0 Volt stetig anwächst.

Anregungsspannungen im Kr wurden bei $8,4$ und $9,6$ Volt mit einer Genauigkeit von $\pm \frac{2}{10}$ Volt angegeben. Die Ionisierungsspannung liegt zwischen 12 und 13 Volt.

Im Xe werden Anregungsspannungen bei etwa $8,0$ und $8,8$ Volt angegeben und seine Ionisierungsspannung zwischen 11 und 12 Volt.

Zum Schlusse möchte ich noch der Helmholtz-Gesellschaft danken, da ein Teil des benutzten Platins, das sie Herrn Prof. Franck für Elektronenstoßarbeiten bewilligt hatte, bei den Messungen verwandt wurde.

Göttingen, Zweites Physik. Institut der Universität, Juli 1923.

¹⁾ Siehe z. B. die Arbeiten von Frank Horton und Ann C. Davies, Phil. Mag. 1919—1923.

Über die freie Weglänge langsamer Elektronen in Hg- und Cd-Dampf.

Von **R. Minkowski** in Hamburg.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juli 1923.)

Vor kurzem haben H. Sponer und der Verf.¹⁾ über eine Methode berichtet, die es gestattet in einfacher Weise qualitativ festzustellen, ob die freie Weglänge langsamer Elektronen in einem Gase in der zuerst von C. Ramsauer²⁾ und H. F. Mayer³⁾ bei A, He, Ne festgestellten Weise von der Geschwindigkeit der Elektronen abhängt. Es ist damals festgestellt worden, daß in Übereinstimmung mit kurz darauf veröffentlichten quantitativen Messungen Ramsauers⁴⁾, auch in Kr und Xe die freie Weglänge langsamster Elektronen mit abnehmender Geschwindigkeit ähnlich wie bei A anwächst. Hier soll das Ergebnis einiger Messungen in Hg- und Cd-Dampf mitgeteilt werden, aus denen hervorgeht, daß auch in diesen Dämpfen die freie Weglänge langsamster Elektronen von der Geschwindigkeit abhängt, allerdings wesentlich schwächer als in den schweren Edelgasen.

Zu diesen Messungen wurde ein Glasapparat benutzt, in dem wie früher die Elektronen zwischen einem Glühdraht und einem ihn eng umgebenden zylindrischen Drahtnetz variabel beschleunigt werden. In größerem Abstand befindet sich ein zweiter Drahtnetzzyylinder, der möglichst eng von einem Auffangzylinder umgeben ist. Sämtliche Metallteile bestehen aus Eisen, als Glühdraht wurde ein Wolframdraht benutzt. Der Apparat befand sich in einem elektrischen Ofen, das Metall, dessen Dampf untersucht werden sollte, in einem Ansatz, der in einen zweiten Ofen hineinragte, so daß mit überhitztem Dampf gearbeitet werden konnte. Zur Herstellung des Hochvakuum diente eine Quecksilberdampfpumpe. Mit der Messung wurde erst begonnen, wenn der auf über 400° C geheizte Apparat keine Gasabgabe mehr zeigte. Das zweite Netz, das zur Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen und Feststellung vorhandener Kontaktpotentiale erforderlich ist, wird mit dem Auffangzylinder kurz geschlossen, zwischen erstes Netz und Auffänger eine konstante Spannung gelegt und die Abhängigkeit des Stromes zum Auffänger von der

¹⁾ R. Minkowski und H. Sponer, ZS. f. Phys. **15**, 399, 1923.

²⁾ C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **64**, 513, 1921 u. **66**, 546, 1921.

³⁾ H. F. Mayer, ebenda **64**, 451, 1921.

⁴⁾ C. Ramsauer, Jahrb. d. Radioak. **19**, 345, 1923.

zwischen Glühdraht und erstem Netz angelegten variablen Spannung gemessen.

Wenn die freie Weglänge der Elektronen nicht von der Geschwindigkeit abhängt, so muß der Elektronenstrom zunächst nach dem $V^{3/2}$ -Gesetz steigen, um dann einem Sättigungswert zuzustreben. Eine Abweichung von diesem Verlauf unterhalb der Resonanzspannung, also in einem Geschwindigkeitsbereich, in dem bei einatomigen Gasen nur elastische Zusammenstöße stattfinden, kann nur eintreten, wenn die freie Weglänge der Elektronen von der Geschwindigkeit abhängt. Die Fig. 1 bis 3 zeigen eine Reihe von Stromspannungskurven, die in Hg-Dampf unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen sind. Die Kurven 1 sind bei verschiedenen Dampfdrucken, die Kurven 2

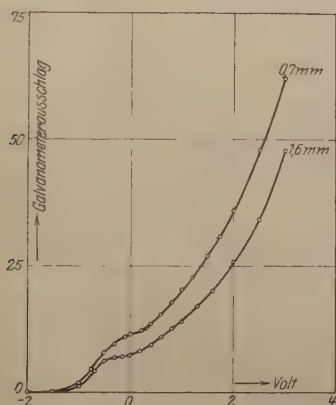


Fig. 1.

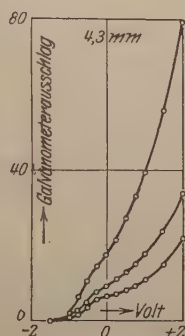


Fig. 2.

bei konstantem Dampfdruck und variiert Elektronenemission aufgenommen. Die Fig. 3 zeigt eine Anzahl von Kurven, bei denen die zwischen erstem Netz und Auffänger liegende konstante Spannung verändert ist, um den Einfluß eines Kontaktpotentials von ungefähr 1 Volt zwischen Netz und Auffänger festzustellen. Die mit + bezeichneten Punkte der Kurve 3a sind nach Messung der Kurven 3b bis d aufgenommen und zeigen durch die vollkommene Übereinstimmung mit den zuerst gemessenen Werten die vorhandene Konstanz. Alle diese Kurven zeigen bei etwa 0 Volt eine deutliche Abweichung von dem Verlauf, der erwartet werden muß, wenn die freie Weglänge der langsamen Elektronen von der Geschwindigkeit unabhängig ist, und zwar in solchem Sinne, daß der Schluß gezogen werden muß, daß auch bei Hg die freie Weglänge mit kleiner werdender Geschwindigkeit der Elektronen größer wird. Die Art, in der sich diese

Abhängigkeit hier bemerkbar macht, scheint darauf hinzudeuten, daß die Zunahme der freien Weglänge beim Hg erst bei sehr kleinen Geschwindigkeiten merkliche Beträge erreicht, doch sei ausdrücklich betont, daß Schlüsse über den Grad und die Art des Anwachsens der freien Weglänge bei der benutzten Methode nur sehr unsicher sind.

Sobald die Resonanzspannung erreicht wird, beginnt der Strom zu sinken. Diese Stelle liegt bei den Kurven in Fig. 3 bei etwa 4 Volt, so daß also an den Voltwerten dieser Kurven eine Korrektur von rund 1 Volt für Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen und Kontaktpotential zwischen Glühdraht und erstem Netz anzubringen ist. Es könnte zunächst verwunderlich erscheinen, daß trotzdem Hg-Dampf für langsame Elektronen durchlässiger wird, der Strom beim Erreichen der Resonanzspannung sinkt, statt zu steigen, wie dies in A, Kr und

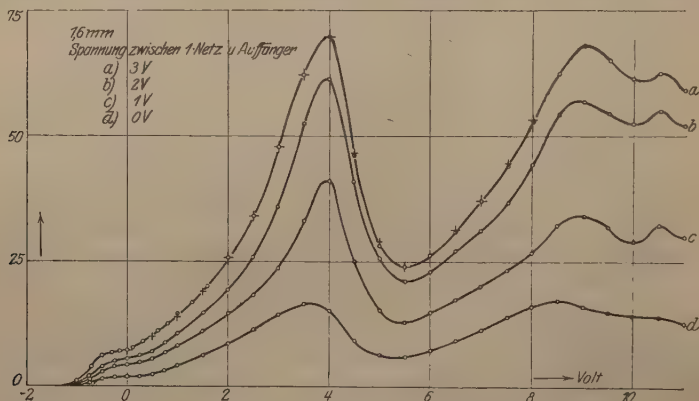


Fig. 3.

Xe der Fall ist. In der Tat liegen jedoch die Verhältnisse bei Metalldämpfen anders als bei den Edelgasen. Bei den Metalldämpfen ist die Ausbeute an unelastischen Stößen viel größer, die Durchlässigkeit für langsamste Elektronen aber offenbar weniger stark als bei den Edelgasen. Betrachtet man nun zunächst die Vorgänge im Raum I zwischen Glühdraht und erstem Netz und im Raum II zwischen erstem Netz und Auffänger getrennt, so ergibt sich folgendes: Sobald die Anregungsspannung erreicht wird, entstehen im Raum I Elektronen der Geschwindigkeit Null. Das hat eine Vermehrung der Raumladung im Raum I zur Folge, die um so stärker ist, je mehr Elektronen durch unelastische Stöße ihre Geschwindigkeit verlieren. Infolgedessen wird die Zahl der langsamen Elektronen, die durch das Netz in Raum II eintreten, verkleinert, und zwar um so mehr, je größer die Ausbeute an unelastischen Stößen ist. Die erhöhte Durchlässigkeit

für langsame Elektronen wirkt der Vergrößerung der Raumladung entgegen, und zwar um so stärker, je ausgesprochener die Vergrößerung der freien Weglänge für langsame Elektronen ist. In den Metaldämpfen, bei denen die Ausbeute an unelastischen Stößen sehr groß und die Vergrößerung der freien Weglänge offenbar nicht sehr ausgesprochen ist, wird also eine wesentliche stärkere Verminderung der Zahl der in Raum II eintretenden Elektronen stattfinden als in den Edelgasen, bei denen die Ausbeute sehr viel kleiner, und die Vergrößerung der freien Weglänge für einen größeren Geschwindigkeitsbereich sehr stark ist. Es ist vielleicht sogar möglich, daß bei den Edelgasen die Wirkung der großen freien Weglänge so stark ist, daß die Raumladungsvermehrung vollkommen ausgeglichen wird. Raum II wird von den nach dem Erreichen der Anregungsspannung eintretenden langsamen Elektronen infolge ihrer größeren freien Weglänge leichter durchlaufen als von den schnelleren unterhalb der Anregungsspannung, die in den Edelgasen sogar eine besonders kleine freie Weglänge haben. Im Edelgas tritt also bei der Anregungsspannung vielleicht eine etwas kleinere Zahl von Elektronen in Raum II ein, Raum II ist aber für die langsamen Elektronen so viel leichter passierbar, daß eine schwache Verkleinerung des Stromes weit überkompensiert wird und der Strom steil ansteigt. Im Metaldampf wird die Zahl der in Raum II eintretenden Elektronen dagegen sehr stark verkleinert und die Vergrößerung der freien Weglänge reicht nicht aus, um die Verkleinerung des Stromes durch erhöhte Durchlässigkeit in Raum II auszugleichen, so daß der Strom sinkt.

Wie der weitere Verlauf nach dem Überschreiten der Resonanzspannung sich gestaltet, hängt, sobald die Raumladungsvergrößerung überwiegt, weitgehend und in im einzelnen schwer übersehbarer Weise von der Größe der Raumladung, d. h. vom Gasdruck und der Elektronenemission ab, wie Fig. 4 zeigt. Bei Kurve 4a, die bei größerer Dampfdichte und größerer Emission als Kurve 4b aufgenommen ist, kommt das Auftreten unelastischer Stöße bei 4,7 Volt ($1S - 2p_3$), 4,9 Volt ($1S - 2p_2$), 9,8 Volt ($= 4,9 + 4,9$), 11,6 Volt ($= 4,9 + 6,7$) deutlich zum Ausdruck, während bei 6,7 Volt ($1S - 2P$) nichts zu sehen ist. In Kurve 4b sind die Maxima bei 4,9 Volt und 9,8 Volt schwächer, dafür kommt jetzt die Anregung bei 6,7 Volt deutlich zum Ausdruck. Es sei noch besonders darauf hingewiesen, daß die Beobachtung von unelastischen Stößen bei 4,7 Volt eine Bestätigung eines Ergebnisses von J. Franck und E. Einsporn¹⁾ und von H. Sponer²⁾ darstellt,

¹⁾ J. Franck u. E. Einsporn, ZS. f. Phys. 2, 18, 1920.

²⁾ H. Sponer, ebenda 7, 185, 1921.

auf die deshalb Wert gelegt wird, weil verschiedentlich die Behauptung aufgestellt worden ist¹⁾, daß unelastische Stöße nur bei der Resonanz- und Ionisierungsspannung auftreten.

Für Cd gilt in allen Punkten dasselbe wie für Hg. Auch hier ist, wie Fig. 5 zeigt, bei 0 Volt eine Ausbiegung der Kurve deutlich zu sehen, die nur im Sinne einer erhöhten Durchlässigkeit für langsamste Elektronen zu deuten ist. Im weiteren Verlauf markieren sich wieder die Anregungsspannungen als Maxima, entsprechend einer großen

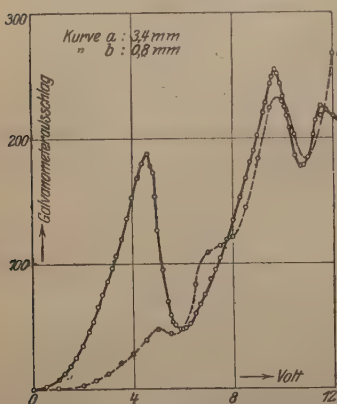


Fig. 4.

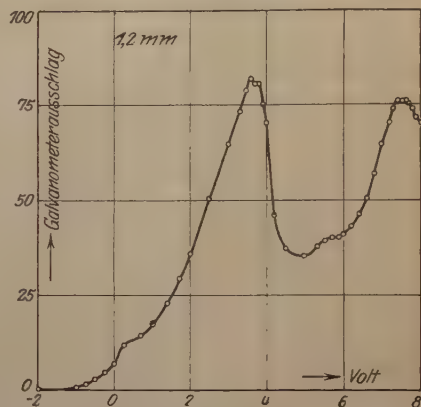


Fig. 5.

Ausbeute an unelastischen Stößen und einer verhältnismäßig schwach erhöhten Durchlässigkeit für Elektronen der Geschwindigkeit Null. Bemerkenswert ist, daß außer den Anregungen bei 3,8 Volt ($1S - 2p_2$), 5,4 Volt, ($1S - 2P$) und 7,6 Volt ($= 3,8 + 3,8$) auch die bisher nur beim Quecksilber beobachtete Anregung $1S - 2p_3$ bei 3,7 Volt sich hier und in Wiederholung bei 7,4 Volt bemerkbar macht.

Herrn Prof. J. Franck möchte ich auch hier meinen besonderen Dank für wertvolle Ratschläge bei den Überlegungen aussprechen.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut, Juli 1923.

¹⁾ Vgl. z. B. Foote u. Meggers, Phil. Mag. 40, 80, 1920.

Über das Absorptionsvermögen geschwärzter Flächen bei Zimmertemperatur.

Von G. Michel und A. Kussmann in Berlin.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1923.)

Einleitung.

Zur Messung des Absorptionsvermögens geschwärzter Flächen sind bisher zwei prinzipiell verschiedene Methoden verwendet worden. Die erste geht zurück auf K. Ångström¹⁾. Dieser maß einerseits die Gesamtintensität einer auf ein geschwärztes Blech auffallenden Strahlung, andererseits die von diesem Blech in einen bestimmten Öffnungskegel diffus reflektierte. Aus dieser Messung errechnete er unter Annahme der Gültigkeit des Kosinusetzes die in den gesamten Halbraum reflektierte Strahlung.

Diese Methode erfuhr Verbesserungen, die alle das Ziel hatten, die rechnerische Integration über alle Reflexionsrichtungen durch eine experimentelle zu ersetzen. Von größeren Arbeiten sind zu nennen die von Royds²⁾ und W. W. Coblentz³⁾. Diese Autoren brachten die geschwärzte Platte und das Empfangsinstrument nebeneinander in die konjugierten Punkte eines Halbkugelspiegels. So waren sie in der Lage, einmal die direkte Strahlung, das andere Mal die von der geschwärzten Platte in den Halbraum reflektierte und von dem Spiegel wieder vereinigte Strahlung auf das Meßinstrument fallen zu lassen.

Bei der zweiten Methode mißt man einerseits die Emission der auf erhöhte Temperatur gebrachten geschwärzten Platte, andererseits die Strahlung eines absolut schwarzen Körpers von derselben Temperatur. Das Verhältnis der beiden Ausschläge ergibt nach dem Kirchhoffschen Gesetze das Absorptionsvermögen des Schwärzungsmittels. Nach dieser Methode haben Crova und Compan⁴⁾ (bei 100° C), Kurlbaum⁵⁾ (bei 100° C) und Rubens und Hoffmann⁶⁾ (bei 184° C) gearbeitet.

¹⁾ K. Ångström, Verh. d. Akad. Stockholm 1898, S. 283.

²⁾ T. Royds, Phys. ZS. **11**, 316, 1910; Phil. Mag. **21**, 167, 1911.

³⁾ W. W. Coblentz, Bull. Bur. of Standards **9**, 283, 1913.

⁴⁾ Crova u. Compan, C. R. **126**, 707, 1898.

⁵⁾ F. Kurlbaum, Ann. d. Phys. **67**, 846, 1899.

⁶⁾ H. Rubens u. K. Hoffmann, Berl. Ber. 1922, S. 424.

Die Übereinstimmung der von den verschiedenen Autoren erhaltenen Resultate ist nicht sehr befriedigend. Dies scheint unseres Erachtens nach drei Gründe zu haben:

1. wird man nämlich nach der Reflexionsmethode leicht zu hohe Werte für das Absorptionsvermögen finden, wenn nämlich nicht alle reflektierte Strahlung von dem Halbkugelspiegel auf dem Meßinstrument vereinigt wird, eine Bedingung, die schwer ganz nachgeprüft werden kann. Andererseits kann die Emissionsmethode leicht zu niedrige Werte liefern, wenn nämlich in der Schwärzungsschicht sich ein Temperaturgefälle befindet. Bei den gewöhnlich benutzten Rußarten ist das Vorhandensein eines solchen unvermeidlich und von Kurlbaum¹⁾ nachgewiesen.

2. sind die Versuche vielfach angestellt worden an Schwärzungsmitteln, die nicht gut reproduzierbar sind. Ein typisches Beispiel hierfür sind die Messungen an Stearinruß, bei dem W. W. Coblentz 1 bis 2 Proz. Reflexionsvermögen findet, während Rubens und Hoffmann unter gleichen Verhältnissen etwa 10 Proz. angeben. Unstimmigkeiten von dieser Größenordnung sind dadurch zu erklären, daß selbst bei gleichem Material die Güte des Rußes abhängt von der Beschaffenheit und Größe der rußenden Flamme, der Stelle der Rauchsäule, an der man den Ruß sich niederschlagen läßt, und von vielen anderen unkontrollierbaren Faktoren (z. B. Absorption von Wasserdampf aus der Luft).

3. ist es aber überhaupt nicht angängig, die nach beiden Methoden gefundenen Werte ohne weiteres nebeneinander zu stellen. Denn wie eine Vergleichung der Rubens-Hoffmannschen Messung mit den Kurlbaumschen wahrscheinlich gemacht hatte, und wie die Hoffmannschen²⁾ Messungen gezeigt haben, besitzt das Absorptionsvermögen geschwärzter Flächen einen Temperaturkoeffizienten, der eine Zunahme der Schwärze mit fallender Temperatur bedingt.

Während also die Reflexionsmethode an schwer zu beseitigenden Mängeln leidet, liefert die Emissionsmethode in der bisher benutzten Form nur das Absorptionsvermögen bei höherer Temperatur. Nun interessiert uns aber in den meisten Fällen nur das Absorptionsvermögen bei Zimmertemperatur, dessen Wert z. B. in alle nach der Gerlachschen Methode ausgeführten Bestimmungen der Strahlungskonstanten σ eingeht. Wir haben deshalb eine neue Form der Emissionsmethode ausgearbeitet, welche das Absorptionsvermögen bei Zimmertemperatur zu messen gestattet.

¹⁾ F. Kurlbaum, *Ann. d. Phys.* **2**, 546, 1900.

²⁾ K. Hoffmann, *ZS. f. Phys.* **14**, 301, 1923.

Methode.

Nach der Emissionsmethode in ihrer gewöhnlichen Form läßt sich diese Messung nämlich nicht durchführen. Denn man bekommt, wenn sich Strahler und Empfänger auf Zimmertemperatur befinden, im allgemeinen überhaupt keinen Ausschlag; ferner geht ja von einer jeden Oberfläche von Zimmertemperatur, die sich in einem überall gleich temperierten Zimmer befindet, die der betreffenden Temperatur entsprechende schwarze Strahlung aus.

Die erste Schwierigkeit kann man dadurch umgehen, daß man durch einen als Klappe benutzten, etwa mit flüssiger Luft gekühlten schwarzen Körper dem Empfangsinstrument eine geeignete Nullage gibt. Die zweite, indem man um die emittierende Platte eine geschwärzte Halbkugelfläche ebenfalls von der Temperatur der flüssigen Luft bringt, die nur eine im Vergleich zur Halbkugelfläche kleine Öffnung zum Durchtritt der Strahlung des geschwärzten Bleches besitzt. Ordnet man noch zweckentsprechend einen schwarzen Körper von Zimmertemperatur an, so kann man dadurch, daß man die betreffenden Strahler hinter einem temperaturkonstanten Diaphragma miteinander vertauscht, messen: Erstens die Strahlung der geschwärzten Fläche von Zimmertemperatur T_s , die sich in der mit flüssiger Luft gekühlten Halbkugel befindet, gegen einen schwarzen Körper von der Temperatur der flüssigen Luft T_0 . Bezeichnet man mit a das Absorptions-, mit r das Reflexionsvermögen, so beträgt dieser Ausschlag, abgesehen von Apparaturkonstanten,

$$A_1 = \sigma (a T_s^4 + r T_0^4 - T_0^4) = a \sigma (T_s^4 - T_0^4), \quad (1)$$

da ja $a + r = 1$.

Ferner läßt sich messen die Strahlung eines schwarzen Körpers von Zimmertemperatur gegen einen schwarzen Strahler von der Temperatur der flüssigen Luft. Sie beträgt:

$$A_2 = \sigma (T_s^4 - T_0^4). \quad (2)$$

Wie man sieht, ergibt die Division von Gleichung (1) und (2) das Absorptionsvermögen a . Die Korrektion wegen der Öffnung der Halbkugelfläche kann vernachlässigt werden. Im Ausdruck A_1 wird sie überdies durch eine gleich große, für den schwarzen Körper anzubringende kompensiert.

Versuchsanordnung.

Die benutzte Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Es bedeutet M das Radiomikrometer, das mit einem Steinsalzfenster verschlossen war, S einen mehrfachwandigen Schirm aus Metallblechen,

D ein wassergespültes, kreisrundes Diaphragma von 1,8 cm Durchmesser. K stellt den schwarzen Körper von Zimmertemperatur dar. Er bestand aus einem doppelwandigen, zylindrischen Messinggefäß, außen poliert und allseitig mit einer dicken Watteschicht umgeben.

Die Hinterwand des inneren der beiden koaxialen Zylinder war konisch ausgearbeitet. Das Innere war gut geschwärzt. Der Zwischenraum zwischen den beiden Zylindermänteln war durch die Rohre R_1 und R_2 mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt. K_0 ist ein doppelwandiges, zylindrisches Gefäß aus Zinkblech, dessen Stirnseite eine kreisrunde Öffnung O_1 vom Durchmesser 3 cm hatte, während die Rückseite eine solche O_2 von 5 cm besaß. Der Hohlraum zwischen beiden Zylindermänteln konnte mit flüssiger Luft gefüllt werden. Mit Ausnahme der Rückseite waren alle äußeren Oberflächen auch dieses Körpers mit dicken Watteschichten umgeben und der Körper in einer Holzkiste verpackt. K_s und K_0 waren fest miteinander verbunden und auf Kufen so verschiebbar, daß beliebig der eine oder der andere vor das Diaphragma gebracht werden konnte. Die Stellungen, bei denen dies der Fall war, waren durch Anschläge markiert.

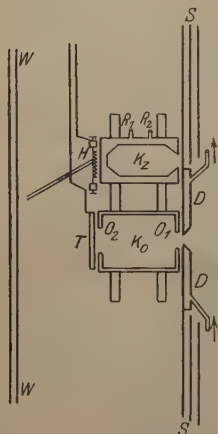


Fig. 1.

T bedeutet einen flachen Blechtrog, der ebenfalls mit flüssiger Luft gefüllt werden konnte und der bis auf die dem K_0 zugewandte Seite allseitig mit dicken Watteschichten umgeben war. H ist der Halterahmen für das zu untersuchende geschwärzte Blech. Er besaß geeignete Stromzuführungsstellen, so daß das Blech, wenn es eingespannt war, geheizt werden konnte. T und H waren ebenfalls fest miteinander verbunden und auf einer Gleitbahn verschiebbar. Befand sich K_0 vor dem Diaphragma, so konnte auf diese Weise bald H , bald T hinter die Öffnung O_2 gebracht werden. Die betreffenden Stellungen waren ebenfalls durch Anschläge markiert. Bei der ersten Einstellung war so der oben ins Auge gefaßte Fall des Bleches von Zimmertemperatur in einer Halbkugel von der Temperatur der flüssigen Luft realisiert, während bei der zweiten Einstellung K_0 mit T zusammen einen absolut schwarzen Körper von der Temperatur der flüssigen Luft bildeten, zumal da T und K_0 durch den sich aus der Atmosphäre niederschlagenden Schnee alsbald zu einer festen Einheit zusammenfroren.

Der Strahlengang war so begrenzt, daß nur Strahlung in das Radiomikrometer gelangen konnte, die von den Teilen des Bleches stammte, welche hinter dem zentralen Teil der Öffnung O_2 sich befanden, keinesfalls aber Strahlung der Wandungen.

Die zur Messung benutzten Bleche waren folgendermaßen beschaffen: Der obere und untere Rand eines Neusilberbleches von den Abmessungen 10×10 cm und einer Stärke von 0,05 mm war an dicke Kupferblechstreifen verlötet, die vermitteltst Klemmschrauben mit den Stromzuführungsstellen des Halterrahmens leitend verbunden werden konnten. Auf dieses Heizblech war eine dünne planparallele Glimmerplatte von denselben Abmessungen aufgeleimt und auf dieser wiederum ein Aluminiumblech von den Abmessungen 7×7 cm und einer Stärke von 0,02 mm befestigt. Dieses Aluminiumblech diente als Träger des zu untersuchenden Schwärzungsmittels.

Um die Temperaturgleichheit der emittierenden Schicht mit der Temperatur des K_z beurteilen zu können, war ein äußerst dünnröhrtiges Kupfer-Konstantan-Thermoelement völlig in die Schicht eingebettet, dessen zweite Lötstellen sich in dünnwandigen Glasröhrchen befanden, die durch die Rohre R_1 und R_2 in das Wasser des K_z tauchten. Das Element war über ein Siemenssches Spiegelgalvanometer mit kleinem Widerstand (nach Jaeger) geschlossen, so daß Stromlosigkeit Temperaturgleichheit bedeutete. Eine Temperaturdifferenz von einem Grad hatte einen Skalenausschlag von 75 cm zur Folge. Um weiter bei etwaigen Temperaturdifferenzen zwischen den einzelnen Stellen des Bleches die mittlere Temperatur des Bleches bestimmen zu können, war ein Platindraht von 0,03 mm Dicke und 25 cm Länge in der Schicht verlegt.

Seine Enden waren an die eng nebeneinander befindlichen Enden zweier Messingstäbe gelötet und zur Vermeidung von Thermokräften thermisch wohl isoliert. Der Widerstand konnte in einer Wheatstoneschen Brücke gemessen werden, in deren Brückenzweig sich ebenfalls ein hochempfindliches Spiegelgalvanometer befand.

Die Angaben beider Thermometer stimmten stets bis auf etwa $0,2^\circ$ überein.

Die Heizung erfolgte durch auf niedrige Spannung transformierten Wechselstrom von etwa 50 Amp. Das Trägerblech war gegen das Heizblech durch die Glimmerplatte vollkommen isoliert, wie nach Herstellung jedes Bleches festgestellt wurde. Die Glimmerplatte verhinderte ferner, daß das Trägerblech die durch etwaige kleine Stromschwankungen während der Messung bedingten Temperaturänderungen des Heizbleches mitmachte. In der Tat war die Temperaturkonstanz

der Schicht stets eine befriedigende, wie auch unabhängig von der Temperaturmessung aus der Übereinstimmung der Radiomikrometerausschläge hervorgeht, die nie eine größere Schwankung als höchstens 1 Proz. zeigten.

Messungsverlauf.

Vor jeder Messung wurde zunächst die Temperaturgleichheit des Bleches und des K_z mittelst des eben beschriebenen Thermoelementes nachgeprüft und der Widerstand des Platindrahtes bestimmt. Dann wurde K_0 und T mit flüssiger Luft gefüllt, während sich K_z vor dem Diaphragma befand. Nun wurde der durch K_0 und T gebildete absolut schwarze Körper von der Temperatur der flüssigen Luft vor das Diaphragma gebracht. Die Differenz dieser beiden Einstellungen des Radiomikrometers ergab den oben mit A_2 bezeichneten Ausschlag.

Darauf wurde unter gleichzeitiger Schließung des durch Vorversuche ermittelten Heizstromes T mit dem geschwärzten Blech vertauscht und durch Feinregulierung die Heizung so eingestellt, daß die Temperatur des Bleches nicht mehr als höchstens $0,2^\circ$ von derjenigen des K_z abwich. Die Temperaturabweichung fand als Korrektur Berücksichtigung. Jetzt wurde unter Öffnung des Heizstromes das Blech wieder mit T vertauscht und der entstehende Ausschlag A gemessen. An diesem war nun noch eine Korrektur anzubringen. Die in K_0 befindliche kalte Luft ließ vermutlich wegen der in ihr suspendierten kleinen Eiskriställchen durch deren absorbierende, zerstreue und abbeugende Wirkung den Ausschlag des Bleches zu klein erscheinen. Diese Korrektur wurde dadurch ermittelt, daß der Ausschlag B gemessen wurde, der entstand, wenn K_0 allein vor die temperaturkonstante Wand W gebracht wurde. Er wurde stets vor, während und nach jeder Messung der Ausschläge A bestimmt und das Mittel aus den gut übereinstimmenden und keine außergewöhnliche Schwankung aufweisenden Ausschlägen als Korrektur angesetzt. So ergab sich aus $A + B$ der oben mit A_1 bezeichnete Ausschlag.

Für den schwarzen Körper von der Temperatur der flüssigen Luft braucht diese Korrektur nicht angebracht zu werden, obwohl natürlich auch im schwarzen Körper die Schneewolke vorhanden war. Da aber in dem hier in Frage kommenden Wellenlängengebiet Schnee als hochgradig schwarz angesehen werden kann, so haben wir hier den Fall des Kohlestäubchens in einem Hohlraume, dessen Wände sich überall auf der gleichen Temperatur befinden.

Resultate.

Auf diese Weise wurde das Absorptionsvermögen bei Zimmertemperatur von Crova-Ruß und dem von Rubens und Hoffmann angegebenen Gemisch von Natronwasserglas und Ruß bestimmt. Wir haben uns auf die Messung dieser beiden Schwärzungsmittel beschränkt, weil wir glaubten, an ein solches drei Anforderungen stellen zu müssen. Nämlich gute Reproduzierbarkeit, Haltbarkeit und möglichste Gleichheit des Absorptionsvermögens für alle Wellenlängen. Wie die früheren Messungen, insbesondere die Rubens-Hoffmannschen gelehrt haben, werden diese Bedingungen nur von den genannten Schwärzungsmitteln in befriedigender Weise erfüllt.

Tabelle 1.

	Schichtdicke in μ	Absorption in Proz.
Ruß-Natronwasserglasgemisch .	60	96,3
	150	96,1
	190	96,0
	280	95,5

Tabelle 1 gibt die von uns für das Ruß-Natronwasserglasgemisch beobachteten Resultate. Es sind dies aus mehreren Beobachtungsreihen gewonnene Mittelwerte, die an verschiedenen Blechen und stets frisch hergestellten Schwärzungsmitteln erhalten wurden. Aus der Übereinstimmung der einzelnen Resultate ergab sich die gute Reproduzierbarkeit des Schwärzungsmittels. Man darf sich jedoch nicht von dem von Rubens und Hoffmann angegebenen Verhältnis der Zusammensetzung allzuweit entfernen. Auch empfiehlt es sich, das Gemisch alsbald nach der Herstellung aufzutragen und erhärten zu lassen, da es schon nach etwa eintägigem Stehen durch Klümpchenbildung unbrauchbar wird.

Die Dicke der Schicht bestimmten wir auf folgende Weise: Nach der Messung wurde mit einem feinen Messerchen von verschiedenen Stellen des Bleches die glashart gewordene Schwärzungsschicht abgelöst, in einer Gelatineschicht hochkant gestellt und auf einer Teilmaschine gemessen. Die angegebene Schicht ist gerechnet von der Mitte des Platindrahtes an, dessen Dicke zu 30μ angesetzt wurde.

Stellt man Tabelle 1 graphisch dar, so zeigt das Absorptionsvermögen eine etwa lineare Abhängigkeit von der Schichtdicke. Dieselbe läßt sich auf ein Temperaturgefälle in der emittierenden Schicht zurückführen und ist infolgedessen nur scheinbar. Es ist dieses jedoch sehr gering, denn einer Zunahme der Schichtdicke von rund 500 Proz.

entspricht eine Änderung des Emissionsvermögens von nur etwa 1 Proz. Auch hieraus erhellt die gute Brauchbarkeit des Gemisches, wenn man die früheren Messungen an anderen Schwärzungsmitteln zum Vergleich heranzieht. Es ergibt sich dort eine viel größere Abhängigkeit von der Schichtdicke in komplizierter Funktion.

Die wahre Abhängigkeit des Emissionsvermögens von der Temperatur soll Fig. 2 veranschaulichen, in die außer den von uns bei Zimmertemperatur erhaltenen Werten die Angaben von Herrn K. Hoffmann mit aufgenommen sind. Letzterer bestimmte nach der Emissions-

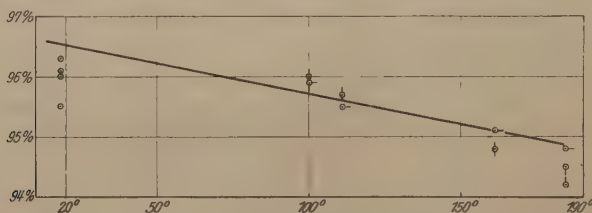


Fig. 2.

methode das Absorptionsvermögen für die Temperaturen 184° , 161° , 111° , 100° . Auch bei Hoffmann ergibt sich bei etwa gleichem Temperaturunterschied zwischen Schwärzungsmittel und Außenraum (184° bis 18°) wie bei uns (-193° bis $+18^{\circ}$) etwa die gleiche Abhängigkeit von der Schichtdicke.

In demselben Maße, wie die Heiztemperatur und damit das Temperaturgefälle in der Schicht sich verkleinert, rücken seine Werte jedoch zusammen. Bei 100° reicht die Meßgenauigkeit nicht mehr aus, sie zu trennen. Für Schichten, deren Dicke nicht über $70\ \mu$ beträgt, ist das Temperaturgefälle praktisch belanglos, so daß man annehmen darf, daß Schwärzungsmittel, die nicht in dickeren Schichten aufgetragen sind, wirklich die gemessene Temperatur haben. Verbindet man die einer Schichtdicke kleiner als $70\ \mu$ entsprechenden Punkte, so zeigt sich eine fast lineare Abhängigkeit des Absorptionsvermögens von der Temperatur. Punkte gleicher Schichtdicke und gleichen Temperaturgefälles liegen, wie aus der Figur ersichtlich ist, in gleichem Abstand von dieser Geraden.

Tabelle 2.

	Schichtdicke in μ	Absorption in Proz.
Crova-Ruß	20	95,9
	45	96,4
	70	96,2

Tabelle 2 gibt das Absorptionsvermögen von Crova-Ruß¹⁾, der aus einer Terpentinflamme und intensiver Berieselung mit Alkohol hergestellt wurde. Es ließen sich hier nicht so extrem verschiedene Schichtdicken erzielen. Infolgedessen lag die Abhängigkeit von der Schichtdicke innerhalb der Meßgenauigkeit und ließ sich nicht nachweisen. Die Schichtdicke wurde hier mit einem Zeiss'schen Dickenmesser bestimmt.

Die genannten Werte gelten zunächst für Gesamtstrahlung von Zimmertemperatur ($\lambda_{\text{max.}} = 10 \mu$). Rubens und Hoffmann haben bei 184° gefunden, daß das Absorptionsvermögen der von uns benutzten Schwärzungsmittel innerhalb 1,5 Proz. konstant bleibt für Strahlung, deren Wellenlänge zwischen der der Reststrahlen des Flußspats ($\lambda = 22,3 \mu$) und der der kurzwelligen Gesamtstrahlung ($\lambda < 4 \mu$) liegt. Man wird deshalb annehmen dürfen, daß auch bei Zimmertemperatur das Absorptionsvermögen in dem betreffenden Intervall keinen größeren Gang mit der Wellenlänge aufweist.

Die Konstanz des Absorptionsvermögens für die verschiedenen Wellenlängen macht es ferner nicht sehr wahrscheinlich, daß der Temperaturkoeffizient sich durch weniger gute Absorption der kürzeren Wellen, die bei Strahlung höherer Temperatur überwiegen, erklären läßt.

Die Genauigkeit unserer Resultate dürfte auf 0,5 Proz. zu veranschlagen sein.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Methode angegeben, die es gestattet, das Absorptionsvermögen geschwärzter Flächen bei Zimmertemperatur nach der Emissionsmethode zu bestimmen. Nach ihr wurden Messungen an Crova-Ruß und Natron-Wasserglas-Rußgemisch durchgeführt.

2. Die von Rubens und Hoffmann vermutete und von Hoffmann in einem Temperaturintervall von 184 bis 100° gefundene Temperaturabhängigkeit des wahren Emissionsvermögens wird auch durch diese Messungen bestätigt.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1923.

¹⁾ Rubens und Hoffmann erhielten entsprechend der höheren Temperatur, bei der sie arbeiteten, für das Absorptionsvermögen dieses Schwärzungsmittels im Mittel 93,6 Proz.

Über das thermische Gleichgewicht zwischen Strahlung und freien Elektronen.

Von **W. Pauli jr.**, zurzeit in Kopenhagen.

(Eingegangen am 9. August 1923.)

Das thermische Gleichgewicht zwischen Strahlung und freien Elektronen wurde unter Zugrundelegung der klassischen Elektrodynamik von H. A. Lorentz¹⁾ und Fokker¹⁾ untersucht mit dem Resultat, daß nicht nur die Plancksche spektrale Verteilung der Strahlungsenergie bei Anwesenheit eines Elektrons in einem Strahlungshohlraum nicht erhalten bliebe, sondern daß auch bei deren künstlicher Aufrechterhaltung das Elektron im Strahlungsfelde nicht den von der statistischen Wärmetheorie geforderten Betrag $\frac{3}{2}kT$ von mittlerer kinetischer Translationsenergie erhalten würde²⁾. Man konnte daraus den wichtigen Schluß ziehen, daß auch bei der Beschreibung der Wechselwirkung von Strahlung und freien Elektronen die klassische Theorie versagt, obwohl wir es bei freien Elektronen mit einem Fall zu tun haben, wo im Gegensatz zum Fall von Atomen oder Planckschen Oszillatoren bei Abwesenheit des Strahlungsfeldes von einer Anwendung der Quantentheorie auf die Bewegung des betrachteten Systems noch keine Rede ist. Und es entsteht nun das Problem, einen quantentheoretischen Mechanismus der Wechselwirkung von Strahlung und freien Elektronen zu finden, welcher der thermodynamischen Forderung genügt, daß Elektronen mit Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung und ein Plancksches Strahlungsfeld miteinander im Gleichgewicht sein müssen.

¹⁾ H. A. Lorentz, Bericht über den Solvay-Kongreß in Brüssel 1911; A. D. Fokker, Dissertation Leiden, 1913; Arch. Néerl. (3a) **4**, 379, 1918.

²⁾ Die mittlere Translationsenergie des Elektrons ergibt sich in diesem Fall

$$\text{nach Fokker gleich } \frac{3}{2}kT \frac{\sum_1^{\infty} \frac{1}{n^4} - \sum_1^{\infty} \frac{1}{n^5}}{\sum_1^{\infty} \frac{1}{n^4}} = \frac{3}{2}kT \cdot 0,0412.$$

Bekanntlich hat nun Einstein¹⁾ in sehr allgemeiner Weise einen solchen quantentheoretischen Mechanismus für die Wechselwirkung zwischen Strahlung und materiellen Systemen, wie z. B. Atomen, angegeben. Der Energieaustausch bei den Elementarprozessen wird dabei als durch die Bohrsche Frequenzbedingung

$$h\nu = E \quad (1)$$

geregelt angenommen, worin E die beim Elementarprozeß emittierte (absorbierte) Energie und ν die emittierte (absorbierte) Frequenz bedeutet. Es werden dann weiter spontane Ausstrahlungsprozesse und erzwungene positive und negative Einstrahlungsprozesse unterschieden, die bzw. mit Aufnahme und Abgabe von Strahlungsenergie durch das materielle System verbunden sind. Die Häufigkeit A pro Sekunde der Ausstrahlungsprozesse für ein im betreffenden Zustande befindliches System ist eine spezifische Eigenschaft der betrachteten Systeme, während die Häufigkeit $B\rho_\nu$ der Einstrahlungsprozesse der Strahlungsdichte ρ_ν bei der betreffenden Frequenz proportional angenommen wird²⁾. Die Koeffizienten A und B müssen dann stets im Verhältnis

$$\frac{A}{B} = \alpha \nu^3 \quad (2)$$

zueinander stehen, worin α die universelle Konstante

$$\alpha = \frac{8\pi h}{c^3} \quad (3)$$

bedeutet, damit im Planckschen Strahlungsfelde

$$\rho_\nu = \frac{\alpha \nu^3}{\frac{h\nu}{e^{kT}} - 1} \quad (4)$$

und bei Maxwellscher Verteilung der verschiedenen Zustände der materiellen Systeme Gleichgewicht zwischen der inneren Energie der

¹⁾ A. Einstein, Phys. ZS. 18, 121, 1917.

²⁾ Dabei sind der Einfachheit halber die statistischen Gewichte im Anfangs- und Endzustande des Prozesses als gleich vorausgesetzt. Im gegenteiligen Fall sind die Wahrscheinlichkeiten der positiven und negativen Einstrahlungsprozesse nicht gleich, sondern verhalten sich zueinander wie die genannten Gewichte. In Gleichung (2) des Textes ist dann für B der Wahrscheinlichkeitskoeffizient der negativen Einstrahlungsprozesse zu setzen. Ferner ist zu bemerken, daß die im Text besprochenen Betrachtungen Einsteins nicht notwendig an die Voraussetzung des Vorhandenseins von diskreten stationären Zuständen des materiellen Systems gebunden sind. Sie gelten unter anderem auch für solche Systeme, denen wir bei den kontinuierlichen Spektren begegnen, wie z. B. für ein freies Elektron, das an einem Kern vorbeifliegt. Vgl. hierzu H. A. Kramers, Phil. Mag. 1923, im Druck befindlich.

materiellen Systeme und der Strahlungsenergie vorhanden sei. Weiter zeigte Einstein, daß auch die Translationsenergie der Systeme als Ganzes mit der Strahlungsenergie im Gleichgewicht ist, wenn man annimmt, daß bei jedem Elementarprozeß zugleich mit der Energie E ein linearer Impuls I vom Betrage

$$|I| = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} \quad (I)$$

in einer „zufälligen“ Richtung auf das System übertragen wird. Wenn es auch vielleicht nicht berechtigt ist, von hier aus mittels einer Anwendung der Begriffe der klassischen Elektrodynamik auf das dem einzelnen Elementarprozeß entsprechende elektromagnetische Feld endgültige Schlüsse über die Natur der Strahlung zu ziehen¹⁾, scheint es andererseits, im Hinblick auf die Notwendigkeit des thermischen Gleichgewichtes auch der Translationsenergie mit der Strahlungsenergie, kaum möglich, die Annahme des Vorhandenseins des Rückstoßes (I) in Zweifel zu ziehen.

Trotz der Allgemeinheit der Einsteinschen Überlegungen fällt der von uns betrachtete Fall des Gleichgewichtes zwischen Strahlung und freien Elektronen nicht unter ihren Gültigkeitsbereich. Es ist nämlich eine wesentliche Voraussetzung dieser Betrachtungen, daß die Kräfte zwischen den Teilchen (Elektronen, Kernen) des materiellen Systems groß sind gegenüber den Kräften des äußeren Strahlungsfeldes²⁾. Unser Fall zeichnet sich dagegen gerade dadurch aus, daß die ersteren Kräfte verschwinden und die letzteren allein vorhanden sind. Dies hat zur Folge, daß spontane Übergänge (bei Abwesenheit des Strahlungsfeldes) hier überhaupt nicht stattfinden und daß wir nur die Translationsenergie der Elektronen zu betrachten brauchen, da hier ja ein Analogon zur inneren Energie der materiellen Systeme fehlt. Auch deshalb schien uns der hier betrachtete Fall von besonderem Interesse.

Wir wollen nun den folgenden Betrachtungen diejenigen Annahmen über den Elementarprozeß zugrunde legen, die von Compton³⁾ und Debye⁴⁾ aufgestellt wurden, veranlaßt durch Experimente des erstgenannten Autors, auf deren Diskussion wir hier jedoch nicht eingehen wollen. Diese Annahmen sind eine natürliche Verall-

¹⁾ N. Bohr, ZS. f. Phys. **13**, 117—165, 1923; S. 157, 164.

²⁾ Vgl. N. Bohr, ebenda, S. 142.

³⁾ A. H. Compton, Bull. Nat. Research Council Nr. 20, S. 10 (Okt. 1922); Phys. Rev. **21**, 483, 1923.

⁴⁾ P. Debye, Phys. ZS. **24**, 161, 1923.

gemeinerung von (1) und (I) und bestehen in folgendem. Wenn ein Strahlungsquant

$$E = h\nu \quad (1)$$

mit dem Impuls

$$\Gamma = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} \quad (I)$$

auf ein Elektron mit dem Impuls

$$\mathfrak{G} = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (5)$$

und der kinetischen Energie

$$U = m_0 c^2 \sqrt{1 + \frac{|\mathfrak{G}|^2}{m_0^2 c^2}} = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (6)$$

auftritt, so kann das Quant $h\nu$ in ein Quant $h\nu_1$ einer anderen Frequenz verwandelt werden, dessen Impuls dem Betrage nach

wieder durch $\frac{E_1}{c} = \frac{h\nu_1}{c}$ gegeben ist, während seine Richtung beliebig

sein kann. Hand in Hand damit geht eine Änderung der Geschwindigkeit des Elektrons, die durch den Impuls- und Energiesatz bestimmt ist. Es muß gelten

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{G} + \Gamma &= \mathfrak{G}_1 + \Gamma_1 \\ E + U &= E_1 + U_1 \end{aligned} \right\} \quad (II)$$

worin \mathfrak{G} , Γ und \mathfrak{G}_1 , Γ_1 vektoriell zu denken sind und der Index 1 die Größen nach dem Prozeß bezeichnet, von denen U_1 und E_1 in derselben Weise mit $|\mathfrak{G}_1|$ und $|\Gamma_1|$ zusammenhängen, wie gemäß (5) und (6) U und E mit $|\mathfrak{G}|$ und $|\Gamma|$. Die Relationen (I), (II) und (6) sind invariant gegenüber Lorentztransformationen.

Für den praktisch wichtigen Fall, daß das Elektron zu Beginn des Prozesses ruht, folgt aus den angegebenen Relationen, daß ν_1 stets kleiner als ν oder höchstens gleich ν ist und andererseits größer

ist als $\frac{\nu}{1 + 2 \frac{h\nu}{m_0 c^2}}$. Der Wert von ν hängt dabei eindeutig ab vom

Winkel Θ des Sekundärstrahles mit dem Primärstrahl. Für Frequenzen ν , die hinreichend klein sind gegenüber der Frequenz $\frac{m_0 c^2}{h}$, stimmt also für ein anfangs ruhendes Elektron ν_1 mit ν praktisch überein.

¹⁾ Es bedeutet hierbei v die Geschwindigkeit des Elektrons, $\beta = \frac{v}{c}$, m_0 dessen Ruhmasse, und es ist die Energie des ruhenden Elektrons gleich $m_0 c^2$ gesetzt.

Im betrachteten Falle, daß eine monochromatische Welle der Frequenz ν auf ein ruhendes Elektron auffällt, ist die Häufigkeit eines Elementarprozesses, bei dem der Winkel Θ zwischen Θ und $\Theta + d\Theta$ liegt, proportional dem zugehörigen Elementarwinkel $d\Omega = 2\pi \sin \Theta d\Theta$ und der Intensität der einfallenden Welle. Der Proportionalitätsfaktor ist eine Funktion der zwei Veränderlichen ν und Θ , von der wir zunächst nur wissen, daß sie (mit $h\nu$ multipliziert) im Gebiete langer Wellen in den Thomsonschen Ausdruck für die gestreute Energie übergehen muß, der bekanntlich proportional zu $\frac{1 + \cos^2 \Theta}{2}$ und von ν unabhängig ist. Für diese Funktion sind von Compton und Debye verschiedene Ansätze gemacht worden, auf die wir teilweise im folgenden zurückkommen werden. Für unseren Zweck können wir sie jedoch unbestimmt lassen, denn wir werden sehen, daß die Bedingung des thermodynamischen Gleichgewichtes dieser Funktion im betrachteten Fall keinerlei Beschränkungen auferlegt. Wesentlich ist für uns nur die angenommene Proportionalität der Häufigkeit der Prozesse mit der Intensität der einfallenden Welle im Falle, daß die einfallende Strahlung monochromatisch ist.

Durch die Häufigkeit der Prozesse im Falle des anfangs ruhenden Elektrons ist gemäß dem Relativitätsprinzip die Häufigkeit der Prozesse im allgemeinen Falle des anfangs beliebig bewegten Elektrons bereits mitbestimmt, und wir werden zunächst in § 2 die Folgerungen aus dem Relativitätsprinzip für die Häufigkeitsfunktionen im allgemeinen Falle diskutieren. Dabei werden sich insbesondere einfache Beziehungen ergeben für die Änderung des Wertes dieser Funktion, wenn man die Werte der unabhängigen Variablen vor dem Elementarprozeß mit denen nach dem Elementarprozeß vertauscht. Auf diese Beziehungen gestützt, werden wir in § 3 die Bedingung für das thermische Gleichgewicht diskutieren, die verlangt, daß jeder Elementarprozeß ebenso oft vorkommen muß wie sein inverser (der aus ersterem durch Umkehr der Zeit entsteht). Wir werden zeigen, daß man zunächst auf das Wiensche statt auf das Plancksche Strahlungsgesetz geführt wird, wenn man auch für eine nicht monochromatische einfallende Strahlung an dem einfachen Ansatz festhält, daß die Häufigkeit der Elementarprozesse $h\nu \rightarrow h\nu_1$ der spektralen Strahlungsdichte ϱ_ν proportional ist. Wir werden jedoch zeigen, daß man mit dem Planckschen Strahlungsgesetz in Einklang kommt, wenn man in einfacher Weise eine Wechselwirkung von Wellen verschiedener Frequenz postuliert.

§ 2¹⁾. Das Verhalten der Impuls- und Energiegrößen (\mathfrak{G} , U), (Γ , E) bei einer Lorentztransformation wird durch die folgenden Formeln beherrscht²⁾:

$$\Gamma'_x = \frac{\Gamma_x - \frac{v}{c^2} E}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad \Gamma'_y = \Gamma_y, \quad \Gamma'_z = \Gamma_z, \quad E' = \frac{E - v \Gamma_x}{\sqrt{1 - \beta^2}}. \quad (7)$$

$$\mathfrak{G}'_x = \frac{\mathfrak{G}_x - \frac{v}{c^2} U}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad \mathfrak{G}'_y = \mathfrak{G}_y, \quad \mathfrak{G}'_z = \mathfrak{G}_z, \quad U' = \frac{U - v \mathfrak{G}_x}{\sqrt{1 - \beta^2}}. \quad (8)$$

Wie bereits erwähnt, sind dabei E und Γ sowie U und \mathfrak{G} durch die invarianten Relationen (1) und (6) verbunden, die wir schreiben können:

$$\frac{E'^2}{c^2} - |\Gamma'|^2 = \frac{E^2}{c^2} - |\Gamma|^2 = 0. \quad (9)$$

$$\frac{U'^2}{c^2} - |\mathfrak{G}'|^2 = \frac{U^2}{c^2} - |\mathfrak{G}|^2 = m_0^2 c^2. \quad (10)$$

Aus diesen Relationen folgt zunächst, daß es zu jedem Elementarprozeß ein Normalkoordinatensystem gibt, in welchem die Impulse von Strahlung und Elektron einander entgegengesetzt gleich sind. Gemäß (II) wird an diesem Sachverhalt durch den Elementarprozeß nichts geändert. Wenn wir in diesem Bezugssystem gemessene Größen mit dem Index 0 bezeichnen, soll also gelten:

$$\mathfrak{G}_0 + \Gamma_0 = \mathfrak{G}_0^1 + \Gamma_0^1 = 0. \quad (11)$$

Um dies einzusehen, bemerken wir, daß nach (9) und (10)

$$|\mathfrak{G} + \Gamma| \leq |\mathfrak{G}| + |\Gamma| < \frac{E + U}{c}.$$

Also brauchen wir, um (11) zu erreichen, nur die x -Achse der Transformation in die Richtung von $\mathfrak{G} + \Gamma$ zu legen und in (7) und (8)

$\frac{v}{c} = \frac{c|\mathfrak{G} + \Gamma|}{E + U}$ zu setzen. Betrachten wir nun den Elementarprozeß in diesem Normalkoordinatensystem. Zunächst ist hier die Frequenz ν_0 der Strahlung nach (5) und (6) gemäß (11) durch den Wert der Geschwindigkeit $v_0 = c\beta_0$ des Elektrons bereits mitbestimmt, gemäß

$$h\nu_0 = c|\mathfrak{G}_0| = m_0 c^2 \frac{\beta_0}{\sqrt{1 - \beta_0^2}}. \quad (12)$$

¹⁾ Die Betrachtungen dieses Paragraphen lassen sich durch Benutzung der vierdimensionalen Vektoranalysis wesentlich vereinfachen. Wir haben diese jedoch in der Darstellung des Textes nicht verwendet, um dessen Verständnis auch solchen Lesern zu ermöglichen, die mit diesem Kalkül nicht vertraut sind.

²⁾ Vgl. z. B. Mathem. Enzykl. V, 19, Artikel über Relativitätstheorie, S. 641 und 674.

Setzen wir ferner den nach (II) beim Elementarprozeß unverändert bleibenden Wert von

$$E_0 + U_0 = E_0^1 + U_0^1 = W_0, \quad (13)$$

so wird durch

$$m_0 c^2 \frac{1 + \beta_0}{\sqrt{1 - \beta_0^2}} = W_0, \quad \beta_0 = \frac{\left(\frac{W_0}{m_0 c^2}\right)^2 - 1}{\left(\frac{W_0}{m_0 c^2}\right)^2 + 1} \quad (14)$$

β_0 durch W_0 eindeutig bestimmt. Daraus folgt weiter: Im Normalkoordinatensystem bleibt beim Elementarprozeß sowohl die Frequenz der Strahlung wie der Betrag der Geschwindigkeit des Elektrons unverändert:

$$v_0^1 = v_0, \quad v_0^1 = v_0. \quad (15)$$

Ein Energieaustausch zwischen Strahlung und Elektron findet hier also nicht statt. Der Elementarprozeß besteht bloß darin, daß die stets entgegengesetzt gleichen Richtungen von Elektronengeschwindigkeit und Strahlung im Raum sich ändern. In diesem Sinne spielt also bei den hier zugrunde gelegten Compton-Debyeschen Annahmen das Normalkoordinatensystem dieselbe Rolle wie in der klassischen Theorie das Koordinatensystem, in welchem das Elektron ruht¹⁾.

Weiter folgt, daß der durch den Elementarprozeß bewirkte Übergang von $\mathfrak{G}, U, \Gamma, E$ in $\mathfrak{G}_1, U_1, \Gamma_1, E_1$ stets auch durch eine Lorentztransformation erzielt werden kann. Denn im Normalkoordinatensystem genügt hierzu eine räumliche Drehung des Koordinatensystems, und die Aufeinanderfolge einer Lorentztransformation einer solchen räumlichen Drehung und einer zweiten Lorentztransformation ist mit einer einzigen Lorentztransformation äquivalent.

Fragen wir nun nach den unabhängigen Bestimmungsstücken eines Elementarprozesses, so sehen wir, daß die Angabe der Werte der Größen \mathfrak{G}, Γ noch nicht ausreicht. Sobald wir aber noch die im Normalkoordinatensystem gemessene räumliche Richtung der Elektronengeschwindigkeit nach dem Prozeß relativ zu der Elektronengeschwindigkeit vor dem Prozeß angeben, die wir durch zwei räumliche Polarwinkel Θ_0, φ_0 charakterisieren, so sind offenbar \mathfrak{G}_1 und Γ_1 [und daher nach (9), (10) auch E_1, U_1] eindeutig bestimmt, da nach dem Obigen \mathfrak{G}_0 und Γ_0 aus \mathfrak{G} und Γ und ebenso \mathfrak{G}_1, Γ_1 aus \mathfrak{G}_0^1 und Γ_0^1 folgt, und $\mathfrak{G}_0^1, \Gamma_0^1$ bei gegebenem Θ_0, φ_0 aus \mathfrak{G}_0, Γ_0 berechenbar sind. Wir wollen im folgenden stets $\mathfrak{G}, \Gamma, \Theta_0, \varphi_0$ als unabhängige Bestimmungsstücke eines Elementarprozesses verwenden.

¹⁾ Ein ähnliches Resultat hat schon Compton, Phys. Rev., l. c., abgeleitet. Ein Analogon zu diesem Normalkoordinatensystem im Falle der Einsteinschen Theorie ist bereits von E. Schrödinger, Phys. ZS. 23, 301, 1922 angegeben.

Dabei werden wir oft diejenigen Elementarprozesse betrachten, für welche diese Größen innerhalb eines durch $d\mathfrak{G}_x, \dots d\Gamma_z, d\Theta_0, d\varphi_0$ bezeichneten Spielraums gegeben sind. Für die Gesamtheit dieser Prozesse werden die Größen nach dem Prozeß ebenfalls in einem differentiellen Bereich liegen, den wir durch $d\mathfrak{G}_x^1, \dots d\Gamma_z^1, d\Theta_0, d\varphi_0$ bezeichnen. Insbesondere wollen wir hier nach dem Verhältnis der „Volumina“

$$d\mathfrak{G} d\Gamma d\Omega_0$$

und

$$d\mathfrak{G}_1 d\Gamma_1 d\Omega_0^1$$

vor und nach dem Prozeß fragen, worin zur Abkürzung

$$d\mathfrak{G} = d\mathfrak{G}_x d\mathfrak{G}_y d\mathfrak{G}_z, \quad d\Gamma = d\Gamma_x d\Gamma_y d\Gamma_z, \quad d\Omega_0 = \sin \Theta_0 d\Theta_0 d\varphi_0$$

und analoge Bezeichnungen für die Größen mit dem Index 1 gesetzt sind. Zunächst ist offenbar unabhängig von \mathfrak{G} und Γ

$$d\Omega_0 = d\Omega_0^1, \quad (16)$$

so daß man Θ_0, φ_0 als fest gegeben ansehen kann. Ferner ergibt sich aus (7) und (8) mit Rücksicht auf (9) und (10) nach einfacher Rechnung, daß für jede Lorentztransformation die Relationen gelten:

$$\frac{d\mathfrak{G}'}{U'} = \frac{d\mathfrak{G}}{U}, \quad \frac{d\Gamma'}{E'} = \frac{d\Gamma}{E}. \quad (17)$$

Und mit Rücksicht darauf, daß nach dem oben Gesagten auch der Übergang von (\mathfrak{G}, Γ) in $(\mathfrak{G}_1, \Gamma_1)$ durch eine Lorentztransformation erzeugt werden kann, erhält man schließlich

$$\frac{d\mathfrak{G}_1 d\Gamma_1 d\Omega_0^1}{U_1 E_1} = \frac{d\mathfrak{G} d\Gamma d\Omega}{U E}. \quad (18)$$

Für die mittlere Anzahl der hier betrachteten Elementarprozesse pro Sekunde für ein Elektron im betrachteten Geschwindigkeitsbereich können wir allgemein den Ansatz machen:

$$dN = F d\Gamma d\Omega_0, \quad (19)$$

worin F im allgemeinen von $\mathfrak{G}, U, \Gamma, E, \mathfrak{G}_1, U_1, \Gamma_1, E_1$ sowie von das äußere Strahlungsfeld beschreibenden Größen abhängen wird¹⁾. Da die Anzahl von gewissen Elementarprozessen in einer bestimmten Zeit T offenbar gegenüber Lorentztransformationen invariant sein muß, transformiert sich dN umgekehrt wie die Zeit T . Letztere transformiert sich aber bekanntlich wie $\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}$, also nach (6) wie U .

¹⁾ Gemäß (I) ist die Abhängigkeit von ν und ν_1 hierin bereits eingeschlossen.

Der Ausdruck (19) transformiert sich also wie $\frac{1}{U}$ und nach (17) folgt hieraus

$$F' d\mathfrak{G}' d\Gamma' d\Omega_0 = F d\mathfrak{G} d\Gamma d\Omega_0. \quad (20)$$

Nach (17) ist dies äquivalent mit

$$F = \frac{\Phi}{U E}, \quad (21)$$

worin Φ gegenüber Lorentztransformationen invariant ist.

Weitere Schlüsse über die Häufigkeitsfunktion F können wir erst ziehen, wenn wir spezielle Annahmen über die Abhängigkeit von F vom äußeren Strahlungsfelde machen, worauf wir im folgenden Paragraphen eingehen werden. Hier wollen wir noch diejenigen invarianten Funktionen Φ und ihre Eigenschaften ermitteln, die von den das äußere Strahlungsfeld beschreibenden Größen gänzlich unabhängig sind und nur von \mathfrak{G} , U , Γ , E sowie von \mathfrak{G}_1 , U_1 , Γ_1 , E_1 abhängen.

Wie man auf Grund von (7) und (8) leicht nachrechnet, sind zunächst

$$J_1 = \frac{E U}{c^2} - (\mathfrak{G} \Gamma) = \frac{E_1 U_1}{c^2} - (\mathfrak{G}_1 \Gamma_1), \quad (22)$$

$$J_2 = \frac{E_1 U}{c^2} - (\mathfrak{G}_1 \Gamma) = \frac{E U_1}{c^2} - (\mathfrak{G} \Gamma_1) \quad (23)$$

spezielle Funktionen, die dieser Invarianzforderung genügen. Die Gleichheit der beiden Ausdrücke in (22) sowie der in (23) folgt hierbei durch Subtraktion der geeignet geschriebenen quadrierten Gleichungen (II) voneinander mit Rücksicht auf (9) und (10). Im Normalkoordinatensystem gehen die Invarianten J_1 und J_2 in einfache Funktionen von ν_0 bzw. von ν_0 und Θ_0 über. Andererseits kann offenbar jede gegenüber Lorentztransformationen invariante Funktion von \mathfrak{G} , U , Γ , E , \mathfrak{G}_1 , U_1 , Γ_1 , E_1 im Normalkoordinatensystem nur von ν_0 und Θ_0 (nicht von φ_0) abhängen. Daraus folgt unmittelbar, daß jede solche Invariante als Funktion von J_1 und J_2 dargestellt werden kann. Die Eigenschaft der gegenüber Lorentztransformationen invarianten Funktionen J_1 und J_2 , daß sie auch invariant bleiben bei Vertauschung der Werte der Variablen vor und nach dem Elementarprozeß, kommt daher auch allen anderen solchen Invarianten zu. Überdies bleiben sie auch invariant beim Übergang zum inversen Elementarprozeß, der aus ersterem durch Umkehr der Zeit entsteht und für den außer der bereits erwähnten Vertauschung der Variablenwerte auch noch die Vorzeichen der Impulse umzukehren sind. Die Invarianz gegenüber

Lorentztransformationen bringt also die anderen genannten Invarianzeigenschaften von selbst mit sich. Eine wesentliche Voraussetzung dabei ist, daß die betrachteten Größen nur von den in Rede stehenden Variablen abhängen und nicht etwa auch von Variablen, die das äußere Strahlungsfeld beschreiben.

§ 3. Wir sind jetzt genügend vorbereitet, um das eigentliche Problem, das wir uns anfangs gestellt haben, in Angriff nehmen zu können. Dieses können wir jetzt dahin formulieren, einen einfachen Ansatz für die in (19) auftretende Häufigkeitsfunktion F zu finden, welcher der Bedingung genügt, daß sich Elektronen mit Maxwell'scher Geschwindigkeitsverteilung im Planckschen Strahlungsfeld im statistischen Gleichgewicht befinden. Die statistische Gleichgewichtsbedingung besagt allgemein, daß jeder Elementarprozeß im Mittel ebenso oft vorkommt wie sein inverser, der aus ersterem durch Umkehr der Zeit entsteht. Bedeutet $n d\mathfrak{G}$ die Anzahl der Elektronen in der Volumeneinheit, deren Impulsvektor \mathfrak{G} im hervorgehobenen Bereich liegt, so lautet diese also:

$$F n d\mathfrak{G} d\Gamma d\Omega_0 = F_1 n_1 d\mathfrak{G}_1 d\Gamma_1 d\Omega_0, \quad (24)$$

wenn F_1 den Wert von F nach Vertauschung der Werte der unabhängigen Variablen vor dem Prozeß mit denen nach dem Prozeß und umgekehrt und nachfolgender Vorzeichenänderung der Werte der Impulse bedeutet. Wir werden nun für die Abhängigkeit von F vom Strahlungsfeld spezielle Ansätze machen und dann untersuchen, für welches Strahlungsfeld die Bedingung (24) erfüllt ist, wenn man hierin gemäß der Maxwell'schen Verteilung einsetzt:

$$n:n_1 = e^{-\frac{U}{kT}}:e^{-\frac{U_1}{kT}} = e^{\frac{\hbar\nu}{kT}}:e^{\frac{\hbar\nu_1}{kT}}, \quad (25)$$

worin die letztere Gleichung aus (1) und (II) folgt.

Die zunächst sich darbietende Annahme ist offenbar die Proportionalität von F mit der spektralen Strahlungsdichte ϱ_ν :

$$F = A \varrho_\nu, \quad (26)$$

welche ja nach dem in § 1 Gesagten gewiß zutreffend ist für eine einfallende Strahlung, die aus einer einfachen streng monochromatischen Welle besteht. Wir wollen also nun die Konsequenzen der Annahme von (26) auch für ein beliebig beschaffenes Strahlungsfeld verfolgen.

¹⁾ Dies gilt auch bei Berücksichtigung der relativistischen Massenveränderlichkeit der Elektronen (vgl. z. B. Mathem. Enzykl., I. c., S. 700).

Da sich bekanntlich¹⁾ q_ν bei Lorentztransformationen ebenso transformiert wie ν^3 , folgt aus (21)

$$A = \frac{\Psi}{U E^4}, \quad (27)$$

worin Ψ bei Lorentztransformationen invariant ist und außerdem im Gegensatz zur Funktion Φ in (21) nicht mehr von den das Strahlungsfeld charakterisierenden Größen abhängt. Nach den Ergebnissen des vorigen Paragraphen ist deshalb die erstere Größe eine Funktion von J_1 und J_2 , deren nähere Bestimmung für unseren Zweck nicht erforderlich ist²⁾. Wir haben nur von der im vorigen Paragraphen begründeten Relation

$$\Psi = \Psi_1 \quad (28)$$

Gebrauch zu machen. Aus dieser folgt gemäß (27) und (18) rückwärts:

$$A \nu^3 d\Omega d\Gamma d\Omega_0 = A_1 \nu_1^3 d\Omega_1 d\Gamma_1 d\Omega_0. \quad (29)$$

Dividiert man (24) durch diese Relation, nachdem man (25) und (26) substituiert hat, so folgt:

$$\frac{q_\nu}{\nu^3} e^{\frac{h\nu}{kT}} = \frac{q_{\nu_1}}{\nu_1^3} e^{\frac{h\nu_1}{kT}} = \text{const}$$

oder

$$q_\nu = \text{const } \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \quad (30)$$

Man erhält also das Wiensche statt das Plancksche Strahlungsgesetz.

Dieses Ergebnis bedeutet, daß der Ansatz (26) für die Häufigkeitsfunktion nicht allgemein gültig ist und insbesondere, daß für den Grenzfall, wo $h\nu$ klein ist gegenüber kT nicht der erforderliche asymptotische Anschluß an die statistischen Resultate der klassischen

¹⁾ Vgl. z. B. K. v. Mosengeil, Berl. Diss., 1906; Ann. d. Phys. **22**, 867, 1907; A. Einstein. Phys. ZS., I. c.

²⁾ Debye und Compton haben verschiedene Ansätze für dieselbe gemacht. Die einfachste Annahme, die derjenigen von Compton sehr nahe kommt, ist wohl die, daß im Normalkoordinatensystem die klassische Thomsonsche Streuungsformel gelten soll. Für die Streuung von zu Beginn des Prozesses ruhenden Elektronen ergibt sich dann dieselbe Abhängigkeit vom Winkel wie bei Compton, jedoch ein kleiner Unterschied im Absolutwert. Die gesamte Schwächung der einfallenden Strahlung ergibt sich als $\frac{1+x}{1+2x}$ mal kleiner als der nach der Thomsonschen Formel berechnete (von ν unabhängige) Wert, wenn $x = \frac{h\nu}{m_0 c^2}$ bedeutet. Dagegen würde nach dem Debyeschen Ansatz diese Gesamtschwächung im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungsergebnissen dieselbe sein wie die auf Grund der Thomsonschen Formel berechnete.

Theorie erreicht ist. Betrachten wir deshalb, um zu einer Verbesserung des in Rede stehenden Ansatzes zu gelangen, diese Resultate etwas näher. Nach der klassischen Theorie tritt im ungeordneten Strahlungsfelde neben derjenigen Wirkung der Strahlung auf das bewegte Elektron, die als Summe der Wirkungen der einzelnen monochromatischen Wellenzüge der verschiedenen Frequenzen beschrieben werden kann, noch eine andere Wirkung auf, die für das Strahlungsgleichgewicht wesentlich mitbestimmend ist. Die Strahlung mit einer Frequenz zwischen ν und $\nu + d\nu$ besteht aus einer Anzahl von Elementarwellen mit unregelmäßig wechselnden Phasen und Frequenzen, die zwar nahe gleich, aber nicht ganz identisch sind. Wie die Rechnung zeigt, führt dies infolge des Mitschwingens des Elektrons im Rhythmus der auffallenden Strahlung zu unregelmäßigen Schwankungen der vom Strahlungsfeld auf das Elektron ausgeübten Kraft, die aus den Schwebungen der übereinander gelagerten Rhythmen der einzelnen Elementarwellen der Strahlung entstehen. Dies gibt im Zeitmittel Anlaß zu einer Absorption von Strahlung mit einer Frequenz zwischen ν und $\nu + d\nu$, die proportional dem mittleren Quadrat der Impulsschwankungen des Elektrons ist und sich als proportional zum Quadrat der spektralen Strahlungsdichte, das ist zu q_ν^2 , ergibt¹⁾.

Wir müssen also versuchen, in die quantentheoretische Häufigkeitsfunktion F außer dem Term (26) noch einen Zusatzterm einzuführen, der ein Analogon zu diesen Interferenzschwankungen der klassischen Theorie bildet. Würden wir nun diesen Zusatzterm einfach proportional zu q_ν^2 setzen wie in der klassischen Theorie, so würden wir keine Übereinstimmung mit dem Planckschen Strahlungsgesetz erhalten. Wir wollen jedoch zeigen, daß man zum Ziel kommt, wenn man ihn proportional setzt dem Produkt $q_\nu q_{\nu_1}$ der spektralen Strahlungsdichte bei den Frequenzen zu Beginn und am Ende des Elementarprozesses. Das heißt, wir setzen

$$F = A q_\nu + B q_\nu q_{\nu_1}. \quad (\text{III})$$

Dieser Ansatz bedeutet, daß der Elementarprozeß $h\nu \rightarrow h\nu_1$ öfter vor sich geht, wenn sowohl Strahlung der Frequenz ν als auch Strahlung der Frequenz ν_1 vorhanden ist, als wenn nur die Strahlung der ersteren Frequenz ν allein vorhanden ist. Diese Aussage muß dann natürlich unabhängig vom Vorhandensein des thermischen Gleich-

¹⁾ Vgl. hierzu A. D. Fokker, l. c., ferner A. Einstein und L. Hopf, Ann. d. Phys. **33**, 1105, 1910, wo am Beispiel des Planckschen Oszillators zum ersten Mal das Gleichgewicht zwischen Strahlungsenergie und Translationsenergie materieller Systeme auf Grund der klassischen Theorie berechnet ist.

gewichtiges Gültigkeit beanspruchen. Beim ersten Anblick könnte diese Forderung befremdend erscheinen, weil hier eine Wechselwirkung von Strahlenbündeln mit unter Umständen weit verschiedenen Frequenzen angenommen wird. Man muß jedoch bedenken, daß die in dieser Forderung liegende Abweichung von der klassischen Theorie von ganz derselben Art ist wie die der Ausgangsannahme, daß die Frequenz der Streustrahlung eines ruhenden Elektrons von der der einfallenden Strahlung verschieden sein kann. Im Normalkoordinatensystem, wo ja $\nu = \nu_1$ ist, ist überdies der Zusatzterm in (II) wieder proportional zu q_ν^2 wie in der klassischen Theorie.

Gehen wir nun zur rechnerischen Durchführung des Ansatzes (III) über, so folgt zunächst aus (21), da offenbar beide Terme für sich dieses Transformationsgesetz erfüllen müssen, erstens das Bestehenbleiben der Relationen (27), (28) und (29) und zweitens die Invarianz des Quotienten $\frac{A}{B q_{\nu_1}}$, also auch die des Quotienten $\frac{A}{B \nu_1^3}$. Da der letztere Quotient nicht mehr von den das Strahlungsfeld charakterisierenden Größen abhängt, so muß er eine Funktion von J_1 und J_2 sein. Im Hinblick auf die Einsteinsche Relation (2) wollen wir ihn jedoch speziell gleich der durch (3) definierten Konstanten setzen:

$$\frac{A}{B} = \alpha \nu_1^3. \quad (\text{IV})$$

Die Gleichgewichtsbedingung (24) ergibt dann gemäß einer analogen Rechnung wie oben:

$$\left(\frac{\alpha q_\nu}{\nu^3} + \frac{q_\nu q_{\nu_1}}{\nu^3 \nu_1^3} \right) e^{\frac{h\nu}{kT}} = \left(\frac{\alpha q_{\nu_1}}{\nu_1^3} + \frac{q_\nu q_{\nu_1}}{\nu^3 \nu_1^3} \right) e^{\frac{h\nu_1}{kT}}$$

und nach Division durch $\frac{q_\nu q_{\nu_1}}{\nu^3 \nu_1^3} e^{\frac{h\nu + h\nu_1}{kT}}$:

$$\left(\frac{\alpha \nu_1^3}{q_{\nu_1}} + 1 \right) e^{-\frac{h\nu_1}{kT}} = \left(\frac{\alpha \nu^3}{q_\nu} + 1 \right) e^{-\frac{h\nu}{kT}} = \text{const.}$$

Dies ist nun in der Tat für das Plancksche Strahlungsgesetz

$$q_\nu = \frac{\alpha \nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (4)$$

erfüllt, denn für dieses ist ja

$$\left(\frac{\alpha \nu^3}{q_\nu} + 1 \right) e^{-\frac{h\nu}{kT}} = 1. \quad (4a)$$

Das hauptsächlichste Ergebnis unserer nunmehr beendeten Überlegungen erblicken wir in dem Nachweis, daß bei der Wechselwirkung

zwischen Strahlung und freien Elektronen auch in der Quantentheorie eine wechselseitige Beeinflussung von Strahlenbündeln angenommen werden muß, und zwar auch von solchen, die verschiedene Frequenzen besitzen. Die Ausdrücke (III) und (IV) betreffend die Häufigkeitsfunktion der Elementarprozesse können wohl als eine thermodynamische Konsequenz der Compton-Debyeschen Grundannahmen (I) und (II) angesehen werden¹⁾. Obwohl ferner diese Annahmen selbst vielleicht nicht streng thermodynamisch begründet werden können, dürfte sich doch kaum ein anderer quantentheoretischer Mechanismus für die Wechselwirkung zwischen Strahlung und freien Elektronen angeben lassen, der in so einfacher und natürlicher Weise zum Planckschen Strahlungsgesetz führt.

Wir möchten endlich noch bemerken, daß es naheliegend ist, einen dem Compton-Debyeschen Ansatz analogen auch für die Streustrahlung anderer Systeme anzunehmen. So wird man dazu geführt, schon bei der Streustrahlung der Atome, wie wir ihr bei den Dispersionerscheinungen im optischen Gebiet begegnen, nicht eine strenge Erhaltung der Frequenz der Strahlung anzunehmen, sondern die voranstehenden Formeln, in denen ja die Streufunktion A unbestimmt blieb, mit der Abänderung als gültig anzunehmen, daß die Elektronenmasse m_0 durch die Masse M des ganzen Atoms ersetzt wird. Denn da hier durch die Strahlung kein Elektron aus dem Atom entfernt wird, kann nur das Atom als Ganzes einen Rückstoß erfahren. Dieser Umstand bringt weiter mit sich, daß hier für ein anfangs ruhendes Atom der Unterschied von ν und ν_1 so klein wird, daß er innerhalb die durch die endliche Kohärenzlänge bestimmte Genauigkeit der Definition der Frequenz ν der Strahlung fällt. Durch die voranstehenden Betrachtungen ist gezeigt, daß bei Annahme eines solchen Mechanismus die mit den Dispersionsphänomenen verknüpfte Streustrahlung mit dem Planckschen Strahlungsgesetz im Einklang ist, ebenso wie nach der Einsteinschen Theorie die mit eigentlichen

¹⁾ Eliminiert man zunächst $e^{\frac{h\nu}{kT}}$ und $e^{\frac{h\nu_1}{kT}}$ gemäß (4) aus (24) und (25), so erhält man leicht den allgemeinsten mit dem Planckschen Strahlungsgesetz und dem Relativitätsprinzip vereinbaren Ausdruck für F , der nur von der Strahlungsdichte bei den Frequenzen ν und ν_1 am Anfang und Ende des Prozesses, nicht aber von derjenigen bei den dazwischenliegenden Frequenzen abhängt. Dieser geht aus dem im Text angegebenen durch Multiplikation mit einer derartigen

Funktion von $\frac{Q_\nu}{\nu^3}$ und $\frac{Q_{\nu_1}}{\nu_1^3}$ hervor, deren Wert bei Vertauschung der Werte dieser Variablen ungeändert bleibt. Von der Möglichkeit einer solchen Verallgemeinerung von (III), für die auch in der Einsteinschen Theorie ein Analogon besteht, dürfte man jedoch in den meisten Fällen, wenn nicht überhaupt, absehen können.

Quantensprüngen verknüpfte Resonanzstrahlung, bei der die Reemission der Strahlung erst nach der endlichen Verweilzeit des Atoms im angeregten Zustand erfolgt.

Es sei hier zum Schluß noch auf folgenden Umstand hingewiesen, der die Begrenzung der im voranstehenden durchgeführten Betrachtungsweise deutlich macht. Bei der Behandlung des Problems auf Grund der klassischen Theorie wird die Bewegung der Elektronen in eine erzwungene Schwingungsbewegung unter dem Einfluß des Strahlungsfeldes und eine translatorische Bewegung zerlegt gedacht (in dem zuletzt besprochenen Fall der optischen Dispersionserscheinungen bezieht sich dabei die translatorische Bewegung auf das Atom als Ganzes). In unseren quantentheoretischen Überlegungen haben wir allein die letztere Bewegung in Betracht gezogen, die für die Energie- und Impulsbilanz maßgebend ist. Einer sinngemäßen Beschreibung des quantentheoretischen Analogons zur erzwungenen Schwingungsbewegung der klassischen Theorie stehen zurzeit noch große prinzipielle Schwierigkeiten entgegen.

Kopenhagen, Universitetets Institut for teoretisk Fysik.

Über den Einfluß gekreuzter elektrischer und magnetischer Felder auf das Wasserstoffspektrum.

Von **Otto Halpern** in Wien.

(Eingegangen am 13. August 1923.)

I. Einleitung. Wir wollen im folgenden den Einfluß zweier aufeinander senkrechter, homogener elektrischer und magnetischer Felder auf die quantentheoretisch ausgezeichneten Energiewerte des H-Atoms (einfach ionisierten He-Atoms) untersuchen.

Abgesehen von dem spektroskopischen Interesse der Frage nach der Aufspaltung der Linien bei einem kombinierten Stark-Zeeman-effekt, bietet das genannte Problem auch eine prinzipielle quantenmechanische Schwierigkeit, die bereits von Bohr¹⁾, Epstein²⁾, Born und Pauli³⁾ mehr oder weniger ausführlich diskutiert worden ist, ohne jedoch einer mathematischen Analyse unterworfen worden zu sein. Diese quantenmechanische Schwierigkeit besteht in der Frage, ob das genannte System überhaupt einer scharfen Quantelung fähig ist oder nicht, d.h. spektroskopisch gesprochen, ob die Spektrallinien scharf aufgespalten oder diffus verbreitert erscheinen werden. Der Lösung dieser Schwierigkeit ist in erster Reihe die vorliegende Arbeit gewidmet. Zur Darlegung der mechanischen Begriffe „scharf“ und „unscharf quantelbar“ müssen wir ein wenig ausholen und dabei leider auch viel Altbekanntes des Zusammenhanges halber erwähnen.

Bekanntlich ist die Voraussetzung zur Quantelung eines mechanischen Systems, daß wir es vorher durch passende neue kanonische Variable integriert haben. Die neuen kanonischen Variablen müssen die Eigenschaft erfüllen, daß die Hamiltonsche Funktion des Systems sich ausdrücken läßt lediglich als Funktion der einen Hälfte von ihnen und daß die kartesischen Koordinaten und Impulse als mehrfache Fourierreihen der anderen Variablengruppe darstellbar sind; dabei sind die Fourierkoeffizienten Funktionen der ersten Hälfte. Man nennt bekanntlich die ersten Variablen Wirkungs-, die zweiten Winkelvariable, die ersten sind dann den Quantenbedingungen zu unterwerfen. Am einfachsten gestaltet sich die Gewinnung dieser neuen Variablen, wenn die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung des Ausgangssystems Separation zuläßt. Für kompliziertere Fälle jedoch müssen die Methoden der Störungsrechnung eingreifen,

¹⁾ I. Quantentheorie der Linienspektren, S. 133; II. ZS. f. Phys. **13**, 117, 1923.

²⁾ ZS. f. Phys. I, **8**, 211; II, **8**, 305; III, **9**, 92, 1922.

³⁾ Ebenda **10**, 137, 1922.

die auch den Vorteil enger Verbindung mit dem Korrespondenzprinzip aufweisen. Läßt das gestörte System Separation der Variablen nicht mehr zu, und ist das ungestörte System entartet, wie es in der Atommechanik immer der Fall ist, so geht man nach Bohr¹⁾ so vor, daß man über die Bewegung des ungestörten Systems mittelt und die übriggebliebene säkulare Störungsfunktion durch Separation der Variablen zu integrieren sucht. Born und Pauli²⁾ haben dann angegeben, wie man nach Berücksichtigung der säkularen Störungen die bei der Mittelung wegfallenden periodischen Glieder in Rechnung ziehen kann. Läßt auch die säkulare Störungsfunktion keine Separation der Variablen zu, so hat das System als durch Winkel- und Wirkungsvariable nicht integrierbar zu gelten, und die scharfe Festlegung der Quantenzustände wird unmöglich. Ein solcher Fall tritt nach den genannten Autoren beim vorliegenden Problem auf, sie erwarten demgemäß, daß das Experiment diffuse Linienverbreiterung statt scharfer Aufspaltung liefern wird. Epstein³⁾ vertritt in einer kurzen Notiz im Rahmen seiner Untersuchungen über Störungstheorie im Gegensatze hierzu die Anschauung, daß die von ihm für die Zwecke der Quantentheorie modifizierte Delaunaysche Störungsrechnung eine beliebig weit getriebene Genauigkeit bei der Integration und somit scharfe Quantelung ermöglicht. Hiergegen nahmen Born und Pauli⁴⁾ Stellung; sie bestritten, daß die Delaunaysche Methode eine beliebig gute Annäherung zu liefern vermöge und zeigten an einem einfachen Beispiel, daß in vielen Fällen die Delaunaysche Methode völlig unbrauchbar ist. Ihrem Standpunkt schloß sich auch Bohr⁵⁾ an; eine Erwiderung von Epstein ist mir nicht bekannt.

Wir glauben jedoch, daß die von Bohr, Born und Pauli gemachten Beschränkungen in der Frage der exakten Quantelung zu weitgehend sind, und dies aus folgendem Grunde: Zur Gewinnung der Wirkungsvariablen ist die Methode der Separation zwar hinreichend, aber nicht notwendig. Man kann Wirkungsvariable auch in nicht separierbaren Systemen häufig durch unendliche Reihen störungstheoretisch erhalten; vermag man außerdem die Konvergenz der verwendeten Reihe nachzuweisen, so ist das Verfahren genau so einwandfrei wie das der Separation. (Epstein allerdings kann bei der Delaunayschen Methode keinen Konvergenzbeweis führen.)

¹⁾ l. c., I, S. 58.

²⁾ l. c., S. 150.

³⁾ l. c., II, S. 319, Fußnote.

⁴⁾ l. c., S. 157.

⁵⁾ l. c., II, S. 128, Fußnote.

Dabei ist folgender Punkt im Auge zu behalten: Die Integration eines ursprünglich entarteten Systems liefert die Schwierigkeit, daß sie die Lösung einer partiellen Differentialgleichung erfordert, während die eines ursprünglich nicht entarteten Systems nach einem einfachen Formalismus (abgesehen von gesondert zu besprechenden Konvergenzfragen) immer durchgeführt werden kann. Unser Gedankengang ist demgemäß der, die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung für die säkularen Störungen so umzuformen, daß wir sie dann nach der Methode der Störungsrechnung für nicht entartete Systeme behandeln können. Wir wollen als Resultat unserer Untersuchung vorwegnehmen, daß sich das Problem der gekreuzten Felder unter Berücksichtigung der säkularen Störungsfunktion durch Wirkungsvariable mit beliebiger Annäherung durch fast immer konvergente Reihen integrieren läßt und somit einer scharfen Quantelung fähig ist. Als störungstheoretischer Methode werden wir uns dabei der Poincaré¹⁾-Lindstedtschen Ansätze bedienen, wie sie die Herren Born und Pauli in quantentheoretisch geeigneter Form dargelegt haben.

II. Die Störungsfunktion und ihre Entwicklung. Die Hamiltonsche Funktion des H-Atoms (einfach ionisierten He-Atoms) unter Wirkung zweier zueinander senkrechter homogener elektrischer und magnetischer Felder lautet:

$$H = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\vartheta^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} p_\varphi^2 \right) - \frac{eE}{r} + 2\pi\gamma p_\varphi \left. \vphantom{\frac{1}{2m}} \right\} \quad (1)$$

$$+ eFr \sin \vartheta \cos \varphi \dots$$

$$\left(\gamma = \frac{e\mathfrak{H}}{4\pi mc}, \mathfrak{H} = \text{magnetische, } F = \text{elektrische Feldstärke} \right).$$

Dabei ist die magnetische Feldrichtung in die Z-Achse, die elektrische in die X-Achse gelegt, Glieder quadratisch in der magnetischen Feldstärke²⁾ sind vernachlässigt. Wir führen an Stelle der Polarkoordinaten Delaunaysche Variable³⁾ ein und erhalten dann für H folgenden Ausdruck:

$$H = E_0 + \gamma J_3 - \frac{3eF}{2} a \sqrt{1 - \frac{J_2^2}{J_1^2}} (\cos 2\pi w_2 \cos 2\pi w_3$$

$$- \sin 2\pi w_2 \sin 2\pi w_3 \frac{J_3}{J_2}).$$

$$E_0 = - \frac{2\pi^2 e^2 E^2 m}{J_1^2}. \quad (2)$$

¹⁾ Méthodes nouvelles II, S. 17.

²⁾ Vgl. über den Einfluß dieser Glieder eine in nächster Zeit erscheinende Arbeit des Verfassers in dieser Zeitschrift.

³⁾ Vgl. etwa Charlier, Mechanik des Himmels I, S. 215.

Darin bedeuten:

- E_0 = Energie des ungestörten Atoms,
 $J_1 = 2\pi\sqrt{eEma}$, a = große Halbachse,
 J_2 = gesamtes Impulsmoment des Atoms $\times 2\pi$,
 J_3 = Impulsmoment um die Z -Achse $\times 2\pi$,
 $2\pi w_1$ = mittlere Anomalie,
 $2\pi w_2$ = Winkel zwischen Perihel und aufsteigendem Knoten,
 $2\pi w_3$ = Länge des aufsteigenden Knotens.

Dabei sind in der Störungsfunktion die Glieder, die periodisch in w_1 sind, weggelassen. Hervorheben möchten wir nur noch, daß J_2 wesentlich positiv ist, während J_3 je nach dem Umlaufssinn auch negative Werte annehmen kann. Diese Differentialgleichung der säkularen Störungen ist nicht separierbar, eine exakte Quantelung wäre also nach Bohr, Born und Pauli undurchführbar. Um diese Quantelung doch zu erreichen, gehen wir vor allem zu neuen kanonischen Variablen über. Es ließen sich wegen der Gruppeneigenschaften der Berührungstransformationen unsere Endvariablen in einer Formel hinschreiben, wir geben aber der größeren Übersichtlichkeit halber auch die Zwischenstufen an. Vor allem setzen wir

$$W = \lambda_2(J_1 - J_2) + \lambda_3(J_2 - |J_3|) \quad (3)$$

$$\frac{\partial W}{\partial \lambda_k} = A_k, \quad \frac{\partial W}{\partial J_k} = w_k.$$

Die neuen Variablen bedeuten, durch die alten ausgedrückt,

$$A_1 = J_1, \quad A_2 = J_1 - J_2 = \oint p r dr, \quad A_3 = J_2 - |J_3| = \oint p \vartheta d\vartheta,$$

$$\lambda_2 = -(w_2 \pm w_3), \quad \lambda_3 = \mp w_3.$$

Das obere Vorzeichen gilt, wenn $J_3 > 0$, das untere, wenn $J_3 < 0$. Dadurch wird einerseits erreicht, daß die Transformation (3) immer eine Berührungstransformation ist, andererseits sind wir sicher, daß $A_2 + A_3 \leq J_1$ bleibt und dadurch die im folgenden verwendete Potenzreihe konvergiert.

H wird in der neuen Variablen (E_0 ist weggelassen)

$$H = +p(J_1 - A_2 - A_3) - \frac{3eFa}{2J_1} \sqrt{2J_1 A_2 - A_2^2} \left[\cos 2\pi(\lambda_3 - \lambda_2) \cos 2\pi\lambda_3 + \sin 2\pi(\lambda_3 - \lambda_2) \sin 2\pi\lambda_3 \frac{J_1 - A_2 - A_3}{J_1 - A_2} \right]. \quad (4)$$

Ein zweiter Wechsel führt zu den sogenannten Poincaréschen¹⁾ Variablen:

$$W = \frac{1}{2} (\xi_1^2 \operatorname{tg} 2\pi\lambda_2 + \xi_2^2 \operatorname{tg}^2 \pi\lambda_3). \quad (5)$$

$$\frac{\partial W}{\partial \xi_k} = \eta_k, \quad \frac{\partial W}{\partial \lambda_k} = A_k.$$

$$\xi_1 = \sqrt{\frac{A_2}{\pi}} \cos 2\pi\lambda, \quad \eta_1 = \sqrt{\frac{A_2}{\pi}} \sin 2\pi\lambda_2 \text{ usw.}$$

H wird:

$$\left. \begin{aligned} & \pm \frac{\gamma}{2} [2J_1 - 2\pi(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \xi_2^2 + \eta_2^2)] \\ & - \frac{\delta}{2} \sqrt{4J_1 - 2\pi(\xi_1^2 + \eta_1^2)} \left[(2\pi)^{1/2} \xi_1 - \frac{(2\pi)^{3/2} \eta_2 (\xi_1 \eta_2 - \xi_2 \eta_1)}{2J_1 - 2\pi(\xi_1^2 + \eta_1^2)} \right] \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Wir merken die für das Folgende wichtige Relation an, daß

$$\xi_1^2 + \eta_1^2 + \xi_2^2 + \eta_2^2 \leq \frac{J_1}{\pi}. \quad (7)$$

γ und δ im Energieausdruck sind die infolge der äußeren Felder neu hinzutretenden Grundfrequenzen, die bekanntlich beim Zeeman- bzw. Starkeffekt nach dem Korrespondenzprinzip die Aufspaltung bestimmen. Es ist im Auge zu behalten, daß δ eine Funktion von J_1 ist. In unserem Problem werden statt ihrer komplizierte Funktionen von ihnen die Rolle der Grundperioden übernehmen.

An Stelle dieser sogenannten „exzentrischen und Neigungsvariablen“ Poincarés wollen wir eine andere Art von Variablen einführen. Diese sollen dadurch gekennzeichnet sein, daß ein partikulares Integral der Bewegungsgleichungen durch ganz bestimmte konstante Werte von ihnen, im speziellen die Werte 0 gegeben ist. Durch Aufstellung der Bewegungsgleichungen sieht man leicht ein, daß ein partikulares Integral gegeben ist durch folgende Werte:

$$\eta_1 = \xi_2 = \eta_2 = 0, \quad \xi_1 = \xi_0. \quad (8)$$

ξ_0 ist dabei durch die Gleichung bestimmt:

$$\xi_0 = \mp \sqrt{\frac{J_1}{\pi}} \sqrt{1 - \frac{\gamma}{\gamma^2 + \delta^2}}; \quad (9)$$

über die Wahl des Vorzeichens gilt das oben Gesagte.

Die mechanische Bedeutung dieser Lösung besteht in folgendem:

Die durch sie dargestellte Bahnkurve, eine Ellipse mit einer Exzentrizität $0 < \varepsilon < 1$, und Apsidenlinie in der Richtung des elektrischen Feldes, verläuft in der Ebene des elektrischen, senkrecht zur

¹⁾ l. c., I, S. 30.

Richtung des magnetischen Feldes. Die Ellipse geht, wie man aus (9) sofort abliest, bei verschwindendem elektrischen Felde in eine Kreisbahn, bei verschwindendem magnetischen in eine Pendelbahn durch den Kern über. Eine mögliche Quantenbahn stellt sie nicht dar, weil sie adiabatisch verboten ist, worauf wir unten noch zurückkommen.

Diese Bahn wählen wir als „Grundbahn“ und führen als neue Variable die Größe $\xi'_1 = \xi - \xi_0$ ein. Die drei anderen Variablen und natürlich auch die Gestalt der Bewegungsgleichungen bleiben unverändert. H nimmt dann folgende Gestalt an:

$$H = \pm \frac{\gamma}{2} [2J_1 - 2\pi(\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \xi_2^2 + \eta_2^2 + 2\xi_1' \xi_0 + \xi_0^2)] - \frac{\delta}{2} \sqrt{4J_1 - 2\pi(\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \xi_0^2 + 2\pi\xi_1' \xi_0)} \cdot (2\pi)^{1/2} [\xi_1' + \xi_0] - \frac{2\pi \cdot \eta_2 (\xi_1' \eta_2 + \xi_0 \eta_2 - \xi_2 \eta_1)}{2J_1 - 2\pi(\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \xi_0^2 + 2\xi_1' \xi_0)} \quad (10)$$

Die Relation (7) lautet jetzt:

$$\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \xi_2^2 + \eta_2^2 + 2\xi_1' \xi_0 + \xi_0^2 \leq \frac{J_1}{\pi}. \quad (11)$$

Wir entwickeln die Hamiltonsche Funktion in eine Reihe nach steigenden Potenzen der neuen Variablen. Diese Reihe konvergiert absolut und gleichmäßig, solange $\gamma > 0$ und $J_1 > \pi(\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \xi_0^2 + 2\xi_1' \xi_0)$ ist. H wird also $H_0 + H_1 + H_2 + \dots$ (H_k homogen vom k -Grade in der neuen Variabel). Für die einzelnen Potenzglieder erhalten wir:

$$H_0 = \pm J_1 \left[\frac{\gamma^2}{\sqrt{\gamma^2 + \delta^2}} + \delta \sqrt{1 - \frac{\gamma^2}{\sqrt{\gamma^2 + \delta^2}}} \left(1 + \frac{\gamma}{\sqrt{\gamma^2 + \delta^2}} \right) \right]. \quad (12_1)$$

$$H_1 = 0. \quad (12_2)$$

$$H_2 = \mp 2\pi \left\{ \xi_1'^2 \left[\frac{3\delta}{2} \sqrt{\frac{1 - \frac{\gamma}{\sqrt{\gamma^2 + \delta^2}}}{1 + \frac{\gamma}{\sqrt{\gamma^2 + \delta^2}}}} + \frac{\left(1 - \frac{\gamma}{\sqrt{\gamma^2 + \delta^2}}\right)^{3/2}}{2\alpha^{3/2}} + \frac{\gamma}{2} \right] + \eta_1'^2 \left[\frac{\delta}{4} \sqrt{\frac{1 - \frac{\gamma}{\sqrt{\gamma^2 + \delta^2}}}{1 + \frac{\gamma}{\sqrt{\gamma^2 + \delta^2}}}} + \frac{\gamma}{2} \right] + \frac{\gamma}{2} \xi_2^2 + \eta_2^2 \left(\frac{\delta^2}{2\gamma} + \frac{\gamma}{2} \right) \right\} = \mp 2\pi \cdot 1/2 (t_1^2 \xi_1'^2 + t_2^2 \eta_1'^2 + t_3^2 \xi_2^2 + t_4^2 \eta_2^2). \quad (12_3)$$

$$H_3 = (2\pi)^{3/2} \frac{\delta}{2} \sqrt{2\alpha J_1} [l_1 \xi_1^3 + l_2 \xi_1 \eta_1^2 + l_3 \xi_1 \eta_2^2 + l_4 \eta_1 \eta_2 \xi_2]. \quad (12_4)$$

$$H_4 = + \frac{\delta}{2} \sqrt{2\alpha J_1} \cdot 4\pi^3 \left[\frac{(2\pi)^{1/2} \xi_0 (5\xi_1^4 + \eta_1^4 + 6\xi_1^2 \eta_1^2)}{32\alpha^2 J_1^2} + \frac{(2\pi)^{3/2} \xi_0^3 (5\xi_1^4 + 3\xi_1^2 \eta_1^2)}{32\alpha^3 J_1^3} + \frac{5 \cdot (2\pi)^{5/2} \xi_0^5 \xi_1^4}{128\alpha^4 J_1^4} \right. \\ \left. - \frac{(2\pi)^{1/2} \xi_0 (3\xi_1^2 \eta_2^2 + \eta_1^2 \eta_2^2 - \xi_1 \eta_1 \xi_2 \eta_2)}{8\alpha\beta J_1^2} - \frac{(2\pi)^{3/2} \xi_0^3 \xi_1^2 \eta_2^2}{16\alpha^2 \beta J_1^3} \right. \\ \left. - \frac{(2\pi)^{3/2} \xi_0^3 \xi_1^2 \eta_1^2}{4\alpha\beta^2 J_1^3} + \frac{(2\pi)^{1/2} \xi_0 (3\xi_1^2 \eta_2^2 + \eta_1^2 \eta_2^2 - 2\xi_1 \eta_1 \xi_2 \eta_2)}{4\beta^2 J_1^2} \right. \\ \left. + \frac{(2\pi)^{3/2} \xi_0^3 \xi_1^2 \eta_2^2}{2\beta^3 J_1^3} \right]. \quad (12_5)$$

In (12₄) bedeuten die l_i folgendes:

$$l_1 = \frac{1}{4\alpha J_1} + \frac{1}{2} \frac{\pi \xi_0^2}{\alpha^2 J_1} + \frac{\pi^2 \xi_0^4}{4\alpha^2 J_1^3}, \quad (13_1)$$

$$l_2 = \frac{1}{4\alpha J_1} - \frac{\pi \xi_0^2}{4\alpha^2 J_1}, \quad (13_2)$$

$$l_3 = -\frac{\pi \xi_0^2}{2\alpha\beta J_1^2} + \frac{1}{2\beta J_1} + \frac{\pi \xi_0^2}{\beta^2 J_1^3}, \quad (13_3)$$

$$l_4 = -\frac{1}{2\beta J_1}. \quad (13_4)$$

Die Abkürzungen α und β bedeuten:

$$\alpha = 1 + \frac{\gamma}{\sqrt{\gamma^2 + \delta^2}}, \quad (14_1)$$

$$\beta = \alpha - 1 = \frac{\gamma}{\sqrt{\gamma^2 + \delta^2}}. \quad (14_2)$$

Wir werden im folgenden die Genauigkeit nur bis zu Gliedern einschließlich vierten Grades treiben, die Glieder fünften Grades verschwinden nämlich bei der Mittelung, so daß dann erst wieder die Glieder sechsten Grades einen Beitrag zur Energiefunktion liefern.

Die Entwicklung in den von uns gewählten Variablen zeichnet sich dadurch aus, daß die linearen Glieder identisch verschwinden. Das Problem der Integration der säkularen Störungsgleichungen ist damit formal reduziert auf das mechanische eines zweidimensionalen anisotropen nicht harmonischen Oszillators, der endliche Schwingungen um seine Ruhelage ausführen kann und dessen beide Freiheitsgrade sowohl durch „Elongation“ als auch durch „Reibung“ gekoppelt sind.

III. Integration des Problems. Die Integration der Bewegungsgleichungen eines derartigen Oszillators läßt sich nach den bekannten Methoden der Störungstheorie einfach erledigen. In erster Reihe integrieren wir das Problem unter Vernachlässigung der Glieder von höherem als zweitem Grade. Diese Integration ist sofort durchgeführt mit Hilfe der folgenden kanonischen Substitution:

$$\xi'_1 = \sqrt{\frac{t_2 p_1}{\pi t_1}} \cos 2\pi q_1, \quad (15_1)$$

$$\eta_1 = \sqrt{\frac{t_1 p_1}{\pi t_2}} \sin 2\pi q_1, \quad (15_2)$$

und analog für ξ_2 und η_2 . Dadurch nimmt H die folgende Gestalt an:

$$\left. \begin{aligned} H = & \pm H_0 + (\nu_1 p_1 + \nu_2 p_2) + 2\delta \sqrt{\alpha J_1} \left[\left(\frac{t_2 p_1}{t_1} \right)^{3/2} l_1 \cos^3 2\pi q_1 \right. \\ & + \sqrt{\frac{t_2 p_1}{t_1}} \cos 2\pi q_1 \left(\frac{t_1 p_1}{t_2} \sin^2 2\pi q_1 \cdot l_2 + l_3 \frac{t_3 p_2}{t_4} \sin^2 2\pi q_2 \right) \\ & \left. + \frac{l_4}{2} \sqrt{\frac{t_1 p_1}{t_2}} p_2 \sin 2\pi q_1 \sin 4\pi q_2 \right] + \dots \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Den Ausdruck für H_4 haben wir in den neuen Variablen nicht mehr hingeschrieben, da über ihn nur zu mitteln ist, und er übrigens sehr einfach gebildet werden kann. Wir bezeichnen im folgenden die in $p_i^{k/2}$ homogenen Glieder der Hamiltonschen Funktion als H_k .

Die Größen ν_i in (16) bedeuten:

$$\nu_1 = t_1 t_2, \quad (16a)$$

$$\nu_2 = t_3 t_4. \quad (16b)$$

Es ist nur zu beachten, daß die Glieder fünften Grades in den neuen Variablen durchweg ungerade Potenzen von \sin und \cos enthalten und somit bei einer Integration über die q_i wegfallen werden. Wir integrieren die Hamiltonsche Funktion durch Anwendung der Methode von Born und Pauli für gestörte, nicht entartete Systeme. Dabei ist folgender Unterschied zu erwähnen: Born und Pauli betrachten eine Entwicklung nach Potenzen eines Parameters und erhalten ihre neue Hamiltonsche Funktion durch Koeffizientengleichung. Bei uns tritt kein solcher Parameter auf, doch ist das Verfahren genau so durchführbar, da auch wir die gleichen Potenzen in den Impulsen p_i beiderseits gleichsetzen. Wir vermeiden es ausdrücklich, einen Parameter einzuführen, aus Gründen, die später dargelegt werden.

Zur Integration setzen wir eine Wirkungsfunktion in folgender Gestalt an

$$S = \sum P_i q_i + S_3 + S_4$$

(S_k homogen vom $k/2$ ten Grade in den p_i , periodisch in den q_i) und bestimmen die neue Energiefunktion $W(P_i)$ nach den bekannten Formeln 1):

$$H_0 = W_0, H_1 = W_1 = 0, H_2(p_i) = W_2(p_i), \quad (17_1)$$

$$\sum^k \frac{\partial H_3}{\partial P_k} \frac{\partial S_3}{\partial q_k} + H_3 = W_3 = 0, \quad (17_2)$$

$$\sum^k \frac{\partial H_2}{\partial P_k} \frac{\partial S_4}{\partial q_k} + \sum \frac{\partial H_3}{\partial P_k} \frac{\partial S_3}{\partial q_k} + H_4 = W_4, \quad (17_3)$$

$$\left. \begin{aligned} \sum^k \frac{\partial H_2}{\partial P_k} \frac{\partial S_5}{\partial q_k} + \sum^k \frac{\partial H_3}{\partial P_k} \frac{\partial S_4}{\partial q_k} + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \frac{\partial^2 H_3}{\partial P_k \partial P_l} \frac{\partial S_3}{\partial q_k} \frac{\partial S_3}{\partial q_l} \\ + \sum \frac{\partial H_4}{\partial P_k} \frac{\partial S_3}{\partial q_k} + H_5 = W_5 = 0. \end{aligned} \right\} \quad (17_4)$$

Es ergibt sich nach einigen recht langwierigen, aber elementaren Rechnungen für den Energieausdruck folgender Ausdruck:

$$\left. \begin{aligned} H = & \pm H_0 + (v_1 P_1 + v_2 P_2) \mp 4 \delta \sqrt{\pi \alpha J_1} |\xi_0| \left\{ P_1^2 \left[\frac{15 t_2^2}{t_1^2} + \frac{3 t_1^2}{t_2^2} + 6 \right] \right. \\ & + \frac{(15 t_2^2 + 3) 2 \pi \xi_0^2}{256 \alpha^3 J_1^3} + \frac{4 \pi^2 \xi_0^2 15 t_2^2}{1024 \alpha^4 J_1^4} - \frac{2 \pi \xi_0^2}{32 \alpha \beta^2 J_1^3} \\ & + P_1 P_2 \left[\frac{3 t_2 t_3}{t_1 t_4} + \frac{t_1 t_3}{t_2 t_4} - \frac{3 t_2 t_3}{t_1 t_4} + \frac{t_1 t_3}{t_2 t_4} - \frac{\pi \xi_0^3 t_2 t_3}{32 \alpha^2 \beta J_1^2} \right. \\ & \left. \left. + \frac{\pi \xi_0^2 t_2 t_3}{4 \beta^3 J_1^3} \right] - 4 \alpha \delta^2 J_1 \left\{ 3 P_1^2 \frac{D_1^2 + D_3^2}{v_1} \right. \right. \\ & + 4 P_1 P_2 \left(\frac{D_1 D_2}{v_1} + \frac{D_4^2}{v_1 + 2 v_2} + \frac{D_5^2}{2 v_2 - v_1} \right) \\ & \left. \left. + P_2^2 \left(\frac{D_2^2}{v_1} + \frac{D_4^2}{v_1 + 2 v_2} + \frac{D_5^2}{v_1 - 2 v_2} \right) \right\} \right\} \quad (18) \end{aligned} \right.$$

Mit folgenden Abkürzungen:

$$D_1 = \frac{3 l_1 \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{3/2} + l_2 \sqrt{\frac{t_1}{t_2}}}{8}, \quad (18_1)$$

$$D_2 = \sqrt{\frac{t_2}{t_1}} \frac{t_3}{4 t_4} l_3, \quad (18_2)$$

$$D_3 = \frac{l_1 \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{3/2} - \sqrt{\frac{t_1}{t_2}} l_2}{8}, \quad (18_3)$$

$$D_4 = - \left(\sqrt{\frac{t_2}{t_1}} \frac{t_3}{4 t_4} \frac{l_3}{8} + \sqrt{\frac{t_1}{t_2}} \frac{l_4}{8} \right), \quad (18_4)$$

$$D_5 = - \frac{1}{8} \left(\sqrt{\frac{t_2}{t_1}} \frac{t_3}{4 t_4} l_3 - \sqrt{\frac{t_1}{t_2}} l_4 \right). \quad (18_5)$$

Unsere Genauigkeit geht dabei, wie schon oben erwähnt, bis einschließlich der Glieder fünften Grades in $p_i^{1/2}$. Denn H_5 liefert wegen der Mittelung in q_i keinen Beitrag zu W_5 , und ebenso erkennt man leicht aus der Gestalt der anderen Glieder in (17₄), daß sie alle periodisch sind und folglich bei der Mittelung wegfallen.

Wir haben damit die Hamiltonsche Funktion ausgedrückt durch Variable einer Art, die Impulse allein und wissen aus der Gestalt der Transformationsfunktionen, daß die ursprünglichen Variablen (und mit ihnen die kartesischen Koordinaten) sich als Fourierreihen der neuen Koordinaten darstellen lassen. — Die neuen Impulse sind also unsere gesuchten Wirkungsvariablen und demgemäß durch Quantenbedingungen festzulegen. Bevor wir jedoch auf den quantentheoretischen Teil eingehen, möchten wir zuerst die wichtige Konvergenzfrage einer Untersuchung unterwerfen.

IV. Konvergenzfragen. Die Diskussion über die Konvergenz zerfällt in zwei Teile: erstens in die Frage, ob die Bewegung eines zweidimensionalen anisotropen Oszillators durch unsere Reihen exakt dargestellt wird, und zweitens, wie weit die Quanteneigenschaften des Atoms die scharfen Energiewerte beeinflussen.

1. Die Diskussion über die Konvergenz der hier verwendeten Reihen ist natürlich schon zum großen Teile in der Arbeit von Born und Pauli¹⁾ enthalten. Da sich jedoch die beiden Autoren dort mit Allgemeinfällen beschäftigen, können sie nicht in die Einzelheiten derart eindringen, wie es bei unserem Spezialfall notwendig und auch

¹⁾ l. c., S. 153.

möglich ist. Es wird sich herausstellen, daß unser Problem ganz besonders günstige Eigenschaften in der Konvergenzfrage aufweist und eine ausgezeichnete Stellung unter anderen mechanischen Problemen einnimmt.

Die erste Klippe, die bei der Konvergenzuntersuchung derartiger Probleme umschifft werden muß, ist das bekannte Poincarésche¹⁾ Verdikt von der Nichtexistenz gleichmäßig konvergenter Lösungen (abgesehen vom Energieintegral) bei allen Systemen mit ähnlicher Hamiltonscher Funktion wie dem vorliegenden. Zwar ist der Poincarésche Beweis durchgeführt für Entwicklungen nach Potenzen eines Parameters, aber er läßt sich ebenso wie die früher verwendete Annäherungsmethode auf unseren Fall der Entwicklung nach halben Potenzen der Impulse übertragen. Der Poincarésche Satz gilt jedoch nur unter zwei Einschränkungen: 1. darf für kein Wertepaar der ganzen Zahlen τ_i der Ausdruck $\tau_1 \frac{\partial H_2}{\partial p_1} + \tau_2 \frac{\partial H_2}{\partial p_2}$ identisch in den p_i verschwinden, was äquivalent ist mit der Forderung, daß die Hessesche Determinante

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 H_2}{\partial p_1^2} & \frac{\partial^2 H_2}{\partial p_1 \partial p_2} \\ \frac{\partial^2 H_2}{\partial p_1 \partial p_2} & \frac{\partial^2 H_2}{\partial p_2^2} \end{vmatrix} = \frac{\partial^2 H_2}{\partial p_1^2} \frac{\partial^2 H_2}{\partial p_2^2} - \left(\frac{\partial^2 H_2}{\partial p_1 \partial p_2} \right)^2 \quad (19)$$

von Null verschieden ist. 2. darf in der Fourierentwicklung von H der Koeffizient $B_{\tau_1 \tau_2}$ nicht für alle jene Werte der p_i verschwinden, für die $\tau_1 v_1 + \tau_2 v_2$ verschwindet. Beide Bedingungen werden sich in unserem Falle als nicht erfüllt herausstellen.

Was zunächst das Nichtverschwinden der Hesseschen Determinante anbelangt, so ist dieses für $H_2 = v_1 p_1 + v_2 p_2$ sichtlich nicht erfüllt, weil ja alle zweiten Differentialquotienten identisch gleich Null sind. Dieser Umstand allein wäre noch nicht beweiskräftig, da die Hessesche Determinante sehr häufig verschwindet, dieses Verschwinden jedoch durch eine von Poincaré²⁾ angegebene Transformation in vielen Fällen rückgängig gemacht werden kann. Wir setzen nämlich als neue Hamiltonsche Funktion $K_2 = \varphi(H_2)$ und wählen φ so, daß die neue Hessesche Determinante

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p_1^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial p_2^2} - \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p_1 \partial p_2} \right)^2 \quad (20)$$

¹⁾ l. c., I, S. 233.

²⁾ l. c., I, S. 117.

von Null verschieden ist. Dies ist jedoch in unserem Fall unmöglich; denn die Bedingung dafür, daß die Differentialgleichung $(20) = 0$ erfüllt ist, lautet: $\varphi = \varphi(\nu_1 p_1 + \nu_2 p_2)$. Wir können also durch keine Wahl von φ die Hessesche Determinante ungleich Null machen.

Der Vollständigkeit halber wollen wir noch das Unerfülltsein der zweiten Bedingung nachweisen. Ist nämlich $\tau_1 \nu_1 + \tau_2 \nu_2$ für irgend ein Wertepaar der τ_i 0, so ist es identisch 0 für alle p_i , da die ν_i Konstante sind. Besteht umgekehrt keine Kommensurabilität zwischen den ν_i , so ist $\tau_1 \nu_1 + \tau_2 \nu_2$ niemals 0, oder mit anderen Worten, die zugehörigen Koeffizienten $B_{\tau_1 \tau_2}$ verschwinden identisch.

Wir haben also festgestellt, daß der Poincarésche Satz für das Oszillatorenproblem keine Geltung besitzt, ebenso wie für einige bereits von Poincaré¹⁾ angegebene Beispiele.

Den zweiten Schritt in der Konvergenzbetrachtung machen wir jetzt durch Anwendung des bekannten Brunsschen Theorems²⁾, welches besagt, daß die Konvergenz bzw. Divergenz unserer Reihen für die Wirkungs- und Energiefunktion lediglich abhängt von dem

zahlentheoretischen Charakter des Verhältnisses $\frac{\partial H_2}{\partial p_1} : \frac{\partial H_2}{\partial p_2}$ und daß diese

Konvergenz- und Divergenzstellen in jedem Bereich dicht liegen. Born und Pauli³⁾ machen unter Hinweis auf das Brunssche Theorem auf einen Widerspruch in den Voraussetzungen der Störungsrechnung aufmerksam. Unter Berücksichtigung des Umstandes nämlich, daß das Verhältnis ν_1/ν_2 im allgemeinen Funktion der p_i ist, erkennt man, daß die hier gewonnene Wirkungskfunktion keine stetige Funktion der p_i darstellt. Umgekehrt ist aber diese Stetigkeit in den Bewegungsgleichungen und Transformationsformeln vorausgesetzt und aus diesem Widerspruche folgt, daß die Reihen auch im Falle der Konvergenz die Bewegung nicht genau darstellen müssen. In unserem Falle spielt dieser sonst recht schwerwiegende Einwand keine Rolle, weil bei uns das Verhältnis ν_1/ν_2 konstant ist.

Über diese beiden Theoreme hinausgehend, vermögen wir jedoch unter Heranziehung eines von Gylden aufgestellten Satzes ein wichtiges Ergebnis über die Konvergenz abzuleiten. Gylden vermochte nämlich das bedeutsame Theorem aufzustellen, daß die Häufigkeit der Divergenz- und Konvergenzstellen mengentheoretisch verschieden ist,

¹⁾ 1. c., I, S. 254.

²⁾ Vgl. Charlier, 1. c., II, S. 307.

³⁾ 1. c., S. 154.

derart, daß die Häufigkeit der Divergenzstellen unendlich klein ist gegen die der Konvergenzstellen. Den Beweis für diesen auf wahrscheinlichkeits-theoretischem Wege gefundenen Lehrsatz können wir hier nicht wiedergeben, es sei in diesem Punkte auf Charlier¹⁾ verwiesen. Daß der Gyldénsche Lehrsatz in der Astronomie keine so große Rolle spielt wie in unserem Falle, liegt darin begründet, daß dort die v_i im allgemeinen Funktionen der p_i sind und infolgedessen im Laufe der Bewegung unendlich viele Konvergenz- und Divergenzstellen überstrichen werden. Es würde hierdurch, wie Charlier hervorhebt, die Bestimmung der Integrationskonstanten mathematisch sinnlos werden. In unserem Falle liegt die Sache aber so, daß, wenn sich das System zu Anfang der Bewegung in einer Konvergenzstelle befindet, es auch im Laufe der Bewegung in ihr verharret, und die Wahrscheinlichkeit für eine Konvergenzstelle ist, wie gesagt, unendlich groß gegen den entgegengesetzten Fall.

Wir halten das hier gewonnene Resultat für wichtig über den Rahmen der vorliegenden speziellen Untersuchung hinaus. Denn es läßt sich eine große Anzahl von Problemen²⁾ der Störungsrechnung auf die „Oszillatorengestalt“ bringen, und für alle diese behalten unsere Ausführungen ihre Gültigkeit.

Was das Verhältnis der hier gebrachten Rechnungen zur Epstein-schen Methode anbelangt, so ist darüber folgendes zu sagen: Als ein Argument für die Delaunaysche Störungsrechnung ließe sich anführen, daß diese Methode bekanntlich an der Mondtheorie geschaffen wurde und daß unser Problem im wesentlichen ein Mondproblem ist. (Bei der Berechnung der durch die Sonne gestörten Bewegung des Mondes um die Erde spielt nämlich die Sonne wegen ihrer großen Entfernung die Rolle eines homogenen, gleichförmig rotierenden „elektrischen“ Feldes, auf welche Gestalt wir ja bekanntlich durch Übergang auf ein rotierendes Koordinatensystem das Problem der gekreuzten Felder bringen können.) Andererseits ist eine Fülle von Nachteilen bei der Anwendung der Delaunayschen Methode in der Quantentheorie zu erwähnen. So haben wir es beim Mondproblem mit kleinen Exzentrizitäten und Neigungen zu tun, während bei unserem Problem nur große Exzentrizitäten und vor allem Neigungen vorkommen. (Auf diesen Umstand hat Herr W. Pauli den Verfasser gesprächsweise aufmerksam gemacht.) Denselben Ein-

¹⁾ l. c., II, S. 313.

²⁾ Poincaré, l. c., II, S. 93, und vor allem Whittaker, l. c., XVI, § 182 bis 186.

wand, den Born und Pauli¹⁾ an dem Beispiel gekoppelter Oszillatoren gegen Epsteins Methode formuliert haben, können auch wir hier vorbringen, da unser Problem mit dem genannten formal identisch ist. Als besonderen Mangel möchten wir anführen, daß Konvergenzbeweise, wie wir sie hier zu geben vermochten, bei der Delaunayschen Methode wohl undurchführbar sind. Schließlich sei darauf noch hingewiesen, daß Poincaré²⁾ die von uns verwendeten Ansätze zum Teil deshalb konstruiert hat, um den vielfachen Elementenwechsel und die damit verbundene große Rechenarbeit zu ersparen. Aus diesen Gründen glauben wir schließen zu müssen, daß die Methode der Entwicklung in Potenzreihen der Delaunayschen überlegen ist. In sachlicher Hinsicht allerdings vermochten wir Epsteins Vermutung einer scharfen Quantelung exakt zu bestätigen.

2. Betrachten wir nun die quantentheoretische Seite des Problems, so haben wir dabei in erster Reihe folgende Schwierigkeit zu beseitigen. Die Adiabatenhypothese fordert, daß bei kontinuierlicher Änderung der äußeren Feldstärken Quantenzustände wieder in Quantenzustände übergehen, andererseits werden dabei unendlich viele Divergenzstellen überstrichen. Diese Schwierigkeit ist aber nicht für unser Problem spezifisch, sondern vielmehr eine Schwierigkeit in der mechanischen Begründung der Adiabatenhypothese. Es ist in dem Burgersschen³⁾ Beweis für die adiabatische Invarianz der Wirkungsvariablen ausdrücklich darauf hingewiesen, daß diese Invarianz nur unter der Voraussetzung als bewiesen angesehen werden kann, wenn wir über derartige Divergenzstellen hinwegintegrieren dürfen. Die bisherigen Erfolge dieser Art des Vorgehens zeigen, daß aus irgend einem uns unbekannten Grunde bei diesem mathematisch nicht gerechtfertigten Prozeß richtige Resultate herauskommen. Im übrigen beabsichtigen wir, auf diese für die Grundlagen der Adiabatenhypothese wichtige Frage bei anderer Gelegenheit zurückzukommen.

Vor allem aber spielt hier jener Umstand eine wichtige Rolle, auf den Bohr⁴⁾ neuerlich wieder mit Nachdruck hingewiesen hat: Die endliche Verweilzeit der Atome in den einzelnen Quantenzuständen, die Vernachlässigung der Strahlungsreaktionen und schließlich auch der in w_1 periodischen Glieder der Störungsfunktion, machen das

¹⁾ I. c., S. 158.

²⁾ I. c., II, S. 343.

³⁾ Proc. Amsterdam 20, 169, 1918. Es ist an dieser Stelle zwar nur von Kommensurabilitäten die Rede, welche die Konvergenz der Reihen aufheben, doch behält das dort Gesagte seine Richtigkeit auch für jenen allgemeineren Fall von Divergenz bei Abwesenheit von Kommensurabilitäten.

⁴⁾ I. c., II, S. 127.

Verlangen nach einer Konvergenz der die säkularen Störungen darstellenden Reihen für unendlich lange Zeiten sinnlos; doch ist es immerhin von Wert, zu wissen, daß bei unserem Problem, abgesehen von diesen letztgenannten Einflüssen, der Fehler (für endliche oder unendliche Zeiten) beliebig klein gemacht werden kann.

V. Diskussion der Energieformel. Die quantenmäßig ausgezeichneten Energiewerte erhalten wir, indem wir in (18) $P_1 = n_2 h$ $P_2 = n_3 h$ setzen. Vernachlässigen wir die Glieder von höherem als, erstem Grade in den Quantenzahlen und setzen wir $\delta = 0$, so erhalten wir die Spektralformel des Zeemaneffektes; setzen wir $\gamma = 0$, die des Starkeffektes. In diesem zweiten Falle ist jedoch zu beachten, daß wir einen unerlaubten Grenzübergang begehen, der aber trotzdem zum richtigen Resultat führt. Denn die verwendeten Reihen konvergieren, wie bereits oben hervorgehoben, für $\gamma = 0$ nicht mehr, und auch die Substitution (15) verliert ihren Sinn, wie man durch Einsetzen aus (12₃) erkennt.

Die Spektralformel weist eine Asymmetrie¹⁾ auf zufolge des Beitrages der Glieder dritten Grades in den $p_t^{1/2}$ zu den in den Quantenzahlen quadratischen Gliedern. Dies ist auch physikalisch leicht einzusehen, da z. B. bei Umkehr der Umlaufrichtung des Elektrons in der Grundbahn zwar der Energieanteil des magnetischen Feldes, nicht aber der des elektrischen sein Vorzeichen ändert.

Die Nebenquantenzahlen n_2, n_3 sind der Bedingung unterworfen, daß $n_2 + n_3 \leq n_1$. Der Wert $n_3 = 0$ ist verboten; er würde unserer Grundbahn entsprechen. Lassen wir nämlich, während das Elektron diese beschreibt, \S gegen 0 gehen, so degeneriert die Ellipse in eine Pendelbahn durch den Kern. Dieser Umstand spielt, wie wir glauben, beim Orthoheliummodell eine Rolle, worauf wir in einer demnächst erscheinenden Publikation in der ZS. f. Phys. ausführlich zurückkommen werden. Nach Verbot des Wertes $n_3 = 0$ bleiben noch unter Berücksichtigung des doppelten Vorzeichens bei der Hauptquantenzahl $n_1 n_1 (n_1 + 1)$ Zustände übrig, wie es nach einem allgemeinen Bohrschen Satz²⁾ der Fall sein muß.

Wir wollen noch begründen, warum wir im vorhergehenden die Einführung eines neuen Parameters in der Entwicklung der Störungs-

¹⁾ Es ist im wesentlichen dieselbe Asymmetrie, die die spezifische Wärme fester Körper in manchen Fällen auch bei hohen Temperaturen den Dulong-Petitschen Wert überschreiten läßt; vgl. Schrödinger, ZS. f. Phys. **11**, 171, 1922.

²⁾ l. c., I, S. 107.

funktion abgelehnt haben. Denken wir uns die Störungsfunktion folgendermaßen geschrieben:

$$H - H_0 = \nu_1 p_1 + \nu_2 p_2 + \lambda H_3 + \lambda^2 H_4 + \dots$$

wobei die H_k homogen in den $p_i^{1/2}$ vom Grade k und periodisch in den q_i sind. Setzen wir nun $\lambda = 0$, d. h. lassen wir den Oszillator harmonisch werden, so ist unser Problem in den für die Quantelung vorgeschriebenen Variablen bereits integriert, die p_i sind Konstante, die q_i lineare Funktionen der Zeit. Drücken wir nun aber die Relation (7) durch p_2 und q_2 aus, so erhalten wir

$$\xi_1^2 + \eta_1^2 + \frac{p_2}{\pi} \left(\frac{t_4^2 \cos^2 2\pi q_2 + t_3^2 \sin^2 2\pi q_2}{t_3 t_4} \right) \leq \frac{J_1}{\pi} \quad (21)$$

und um so mehr

$$p_2 \left(\frac{t_4^2 \cos^2 2\pi q_2 + t_3^2 \sin^2 2\pi q_2}{t_3 t_4} \right) \leq J_1. \quad (22)$$

Diese Bedingung ist aber nach Einsetzung der Quantenzahlen und Ausschluß des Wertes $n_3 = 0$ im allgemeinen nicht erfüllbar. (Wir setzen der Einfachheit halber $J_1 = \hbar$ voraus; die Betrachtungen lassen sich ganz analog für beliebige Werte von n_1 durchführen. Doch tritt schon hier alles Wesentliche hervor.) Erfüllbar ist (22) immer, wenn $t_3 = t_4$, d. h. $\delta = 0$, was trivial ist. Andernfalls lautet diese Bedingung

$$\frac{t_4^2 \cos^2 2\pi q_2 + t_3^2 \sin^2 2\pi q_2}{t_3 t_4} \leq 1, \quad (23)$$

und da q_2 den ganzen Wertbereich von 0 bis 1 durchläuft, kann man jederzeit Stellen angeben, wo (23) nicht erfüllt ist.

Dies hängt damit zusammen, daß in unserem Falle die Koeffizienten der höheren Potenzen, also jene Größen, welche den Oszillator anharmonisch machen, bereits bestimmt sind durch die Stärke der quasi-elastischen Bindung. Aus diesem Grunde wurden wir bei Einführung eines neuen Parameters zu einem widersinnigen Resultat geführt.

An dieser Stelle möchten wir noch ganz kurz auf die Frage eingehen, wie sich die Rechnung des „Oszillatorenproblems“ gestaltet, wenn die beiden Felder einen beliebigen Winkel einschließen und die Relativitätskorrektur nicht mehr vernachlässigt wird. Auch dann behält der hier gegebene Rechengang seine Gültigkeit; wir können das elektrische Feld in seine Komponenten parallel und senkrecht zum magnetischen zerlegen und jetzt unsere früheren Rechnungen mit geringen Veränderungen durchführen. Ebenso läßt sich die Relativitätskorrektur, die ja im wesentlichen ein Zusatzglied von der Gestalt $1/J_2$ liefert, in unseren Variablen durch Entwicklung in eine

geometrische Reihe in Rechnung setzen. Die hier gegebenen Formeln behalten ihre Gültigkeit mit einigen Veränderungen in den Potenzkoeffizienten; doch dürfte der Einfluß der Relativitätskorrektur in allen praktischen Fällen verschwindend klein sein. Daß unsere Reihen für $\gamma = 0$ divergieren und demgemäß für kleine γ nur schlecht konvergieren, bedeutet keinen wesentlichen Mangel, denn bei sehr schwachem Magnetfeld können wir ja, wie bereits Bohr¹⁾ hervorgehoben hat, zuerst über die durch das elektrische Feld allein gestörte Bewegung mitteln und dann erst den Einfluß der magnetischen Terme in Rechnung ziehen.

Zu einem Vergleich unserer Spektralformel mit Beobachtungen fehlt vorläufig noch jeder experimentelle Befund. Doch ist in dem letzten Bericht des Mount-Wilson-Observatoriums die Ankündigung enthalten, daß Herr Ellerman mit der Durchführung von Versuchen über den Einfluß gekreuzter Felder beschäftigt sei. Diese sind aber bisher über das Anfangsstadium noch nicht hinausgekommen. — Als Erschwerung für den Vergleich der theoretischen Formel mit künftigen Beobachtungen ist die große Linienanzahl anzuführen, die durch das Durchbrechen der beim Stark- und Zeemaneffekt gültigen Auswahlregeln hier zustande kommen wird.

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Wien.

¹⁾ l. c., I, S. 134.

Über den Zusammenhang zwischen den Energien der α -Teilchen und den Atomnummern der Elemente.

Von L. Myssowsky in Petrograd.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1923.)

1. C. D. Ellis¹⁾ zeigte, daß die sekundären β -Teilchen, welche unter der Wirkung der monochromatischen Bündel der γ -Strahlen von den schweren Elementen emittiert werden, die Energie $E = h\nu - w$ haben, wo $h\nu$ die Energie des Strahles und w die Ablösungsarbeit des Elektrons ist. Die Resultate der Experimente von Ellis über die Emittierung der sekundären β -Teilchen durch Wolfram, Platin, Blei und Uran unter der Einwirkung der γ -Strahlen der RaB-Präparate kann man graphisch darstellen, wenn man auf der x -Achse die

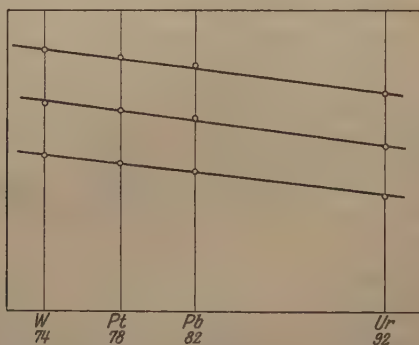


Fig. 1.

Atomnummern der Elemente und auf der y -Achse die Energie der β -Teilchen (in Volt) aufträgt. Dann werden die Punkte, die dem monochromatischen Bündel der γ -Strahlen entsprechen, in diesem kleinen Gebiet der Atomnummern — 74 bis 92 — ungefähr auf einer nach abwärts verlaufenden Geraden verteilt sein, welche sich in eine Horizontallinie verwandelt, wenn man zu der Energie des β -Teilchens jedes Elementes die Ablösungsarbeit hinzufügt. In der Fig. 1 sind drei von diesen Geraden, die drei monochromatischen γ -Strahlen entsprechen, abgebildet.

2. Ich habe zu erforschen versucht, ob es keine analoge Regelmäßigkeit auch für α -Teilchen gibt. Zu diesem Zweck wurden längs der Abszisse die Atomnummern der radioaktiven Elemente und längs

¹⁾ C. D. Ellis, Proc. Roy. Soc. (A) **99**, 261, 1921.

der Ordinaten die Energien der α -Teilchen (Quadrate der Geschwindigkeit $\times 10^{-9}$) aufgetragen. Die Größen der Geschwindigkeiten sind der sorgfältigen Arbeit von H. Geiger¹⁾ entnommen. Es erwies sich dann, daß der größte Teil der Punkte auf Geraden mit derselben Neigung liegt. Die Geraden in der Fig. 2 wurden folgenderweise konstruiert: Zuerst wurde eine Gerade gezogen, welche sechs Punkte enthält, nämlich die Punkte der Elemente: ThA, ThEm, AcA, ThX, RaTh und Pa. Dann wurde eine parallele Gerade durch fünf Punkte von RaA, RaEm, Ra, Jo, UrI, und noch eine Parallele durch AcA, AcEm, RaAc gelegt.

3. Aus der Fig. 2 sieht man außerdem, daß im Mittel die Ordinatenabstände zwischen den Isotopen konstant sind. Das gilt auch für den Abstand zwischen den Punkten RaA und RaF; der Abstand zwischen den Punkten AcA und ThC' ist ungefähr der doppelte. Die

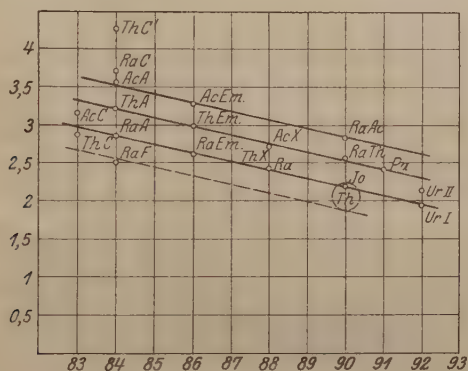


Fig. 2.

Genauigkeit, mit der die in § 2 erwähnten Punkte mit den Geraden zusammenfallen, ist nicht besonders gut. Man muß aber darauf achten, daß die Größen der Geschwindigkeiten nicht gemessen, sondern nach der Formel $\frac{R}{R'} = \left(\frac{V}{V'}\right)^3$ aus den Reichweiten berechnet sind.

4. Die drei Punkte ThC, AcC und UrII liegen nicht auf der Geraden und es kommt noch der Punkt RaC dazu, für den auch die Regel des konstanten Abstandes nicht gilt. Es ist aber bemerkenswert, daß diese vier Elemente, welche etwas niedrigere Punkte haben, als man erwarten könnte, gerade diejenigen α -Strahler sind, die in jenen Stellen der radioaktiven Reihen sich befinden, wo diese Reihen sich verdoppeln. Wahrscheinlich sind die Bedingungen der α -Emittie-

¹⁾ H. Geiger, ZS. f. Phys. 8, 45, 1921, Heft 1.

rung dieser vier Elemente von derjenigen der anderen etwas verschieden, und unter diesen noch ganz unbekannten Bedingungen vermindert sich die Energie der α -Teilchen. Es bleibt noch übrig, den Punkt von Th zu betrachten. Aber der Beobachtungsfehler ist in diesem Falle so groß, daß man nicht sagen kann, ob dieser Punkt auf der Geraden von RaA oder von RaF liegt, oder aber eine Ausnahme bildet.

5. Über die Ursache der betrachteten Regelmäßigkeit der Energieverteilung der α -Teilchen kann man schwerlich etwas Bestimmtes sagen. Es ist möglich, daß die Geraden der Fig. 2 kleine Abschnitte von Kurven sind, die nur im Gebiete der Atomnummern 83 bis 92 als Gerade erscheinen. Aus der Analogie mit den β -Teilchen kann man auch nicht viele Schlüsse ziehen. Diese Analogie zwischen den β - und α -Teilchen darf in keinem Fall vollständig sein, weil die α -Teilchen den großen Teil ihrer Energie vom positiven Kernfeld erhalten, während die β -Teilchen in diesem Felde noch Arbeit leisten müssen. Über den möglichen Zusammenhang dieser Regelmäßigkeit in der Energieverteilung der α -Teilchen mit dem Gesetz von H. Geiger und Nuttall behalte ich mir vor, in anderem Zusammenhange zu berichten.

Petrograd, Radium-Institut.

Über die Anregungs- und Ionisierungsspannungen von Neon und Argon und ihren Zusammenhang mit den Spektren dieser Gase.

Von **G. Hertz** in Eindhoven (Holland).

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1923.)

Von den Edelgasen ist bisher das Helium das einzige, bei welchem die dem Atom durch Elektronenstoß zuzuführenden Energiequanten zuverlässig bekannt und in Beziehung zum Serienspektrum gesetzt sind. Für Neon und Argon liegt zwar auch eine ziemlich große Zahl von Messungen vor, welche aber zum Teil nur ungenau sind und deren Resultate sich insbesondere beim Neon in wesentlichen Punkten widersprechen ¹⁾. Der Grund für die bei derartigen Messungen in diesen Gasen auftretenden Schwierigkeiten liegt zum Teil in der großen Empfindlichkeit dieser Gase gegen Spuren von Verunreinigungen. Vor allem scheint mir aber die hier im Vergleich zu anderen Gasen sehr viel kleinere Ausbeute der unelastischen Stöße unterhalb der Ionisierungsspannung eine Rolle zu spielen, welche bewirkt, daß die bei anderen Gasen, insbesondere bei Metaldämpfen sehr brauchbaren Methoden hier versagen. Um zu einwandfreien Resultaten zu kommen schien es mir daher nötig, die Methode zur Untersuchung der quantenhaften Energieübertragung zwischen Elektronen und Atomen zu verschärfen und durch ein einwandfreies, auch bei unelastischen Stößen von geringer Ausbeute anwendbares Verfahren zur Unterscheidung von Lichtemission und Ionisation als Folge der Zusammenstöße zu ergänzen.

Die bisherigen Methoden bestehen darin, daß die von einer bestimmten Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen an auftretende Strahlung oder Ionisation, oder aber die Erscheinung, daß die Elektronen bei Zusammenstößen Energie verlieren, als Merkmal für das Auftreten unelastischer Stöße benutzt wird. Man erhält hier stets Kurven, in denen sich die verschiedenen Energiestufen als Knicke bemerkbar machen, deren genaue Auswertung besonders bei den höheren Energiestufen oft sehr schwierig ist. Es schien mir daher erwünscht, als Kriterium für die quantenhafte Energieübertragung ein Merkmal zu benutzen, welches unmittelbar nach dem Überschreiten der kritischen

¹⁾ F. Horton u. A. C. Davies, Proc. Roy. Soc. London (A) **97**, 1, 1920 und **98**, 124, 1920. G. Stead u. P. S. Gosling, Phil. Mag. **40**, 413, 1920. H. C. Rentschler, Phys. Rev. **14**, 503, 1919. G. Déjardin, C. R. **172**, 1347, 1921. C. Found, Phys. Rev. **16**, 41, 1921.

Geschwindigkeit wieder verschwindet, und daher die einzelnen Energiestufen nicht mehr als Knicke, sondern als scharfe Maxima erscheinen läßt. Ein solches Merkmal ist das Auftreten von Elektronen der Geschwindigkeit Null. Sobald nämlich ein Elektron genau die zur Anregung eines bestimmten Quantensprunges nötige Energie besitzt, so kann es seine ganze Energie beim Zusammenstoß verlieren und als Elektron der Geschwindigkeit Null zurückbleiben. Besitzt es aber eine höhere Energie, so behält es nach dem Zusammenstoß den Überschuß und bleibt als Elektron von zwar kleinerer aber von Null verschiedener Geschwindigkeit zurück. Lasse ich also Elektronen einer bestimmten Geschwindigkeit in einen Raum eintreten, in welchem sie mit den Atomen eines Edelgases zusammenstoßen, so werden dann, und nur dann, Elektronen von der Geschwindigkeit Null auftreten, wenn die Energie der Elektronen gerade gleich der zur Anregung eines bestimmten Quantensprunges nötigen Arbeit ist. Trägt man also die Zahl der entstehenden Elektronen der Geschwindigkeit Null als Funktion der Spannung auf, durch welche die Elektronen vor ihrem Eintritt in den Raum beschleunigt worden sind, so muß man bei jeder Spannung, welche einem durch Elektronenstoß zu übertragenden Energiequantum entspricht, ein scharfes Maximum erhalten. Infolge der nicht zu vermeidenden Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen kann man nicht streng mit Elektronen der Geschwindigkeit Null arbeiten, genau so wenig, wie man in der Spektroskopie einen Spalt von der Breite Null benutzen kann. Man wird daher die Zahl derjenigen Elektronen als Funktion der Spannung aufnehmen, deren Energie unterhalb eines bestimmten kleinen Wertes, bei den vorliegenden Messungen meist 0,2 Volt, liegt.

Messungen nach diesem Prinzip wurden auf folgende Weise ausgeführt: Die von einem kurzen Wolfram-Glühdraht D (Fig. 1) ausgehenden Elektronen treten, durch ein elektrisches Feld beschleunigt, durch das Drahtnetz N_1 in den feldfreien Raum R ein, in welchem sie mit den Atomen eines Edelgases zusammenstoßen. Ein Teil der Elektronen tritt nach zahlreichen Zusammenstößen durch das zylindrische Drahtnetz N_2 hindurch, welchem die ebenfalls zylindrische Auffangeplatte P gegenübersteht. (Die zylindrische Anordnung von N_2 und P erwies sich als vorteilhaft, doch wurden auch mit einem Apparat mit zwei parallelen Drahtnetzen und ebener Auffangeplatte gute Resultate erzielt.) Legt man nun zwischen N_2 und P eine kleine verzögernde Spannung an, so werden sämtliche Elektronen zurückgehalten, deren Geschwindigkeit kleineren Spannungen entspricht. Von den schnelleren Elektronen wird ebenfalls ein gewisser Bruchteil

durch das Gegenfeld zurückgehalten werden, doch nimmt dieser Bruchteil, wie eine nähere Überlegung zeigt, mit wachsender Geschwindigkeit sehr schnell ab. Die Differenz des auf die Platte gelangenden Elektronenstroms mit und ohne das kleine Gegenfeld gibt also ein

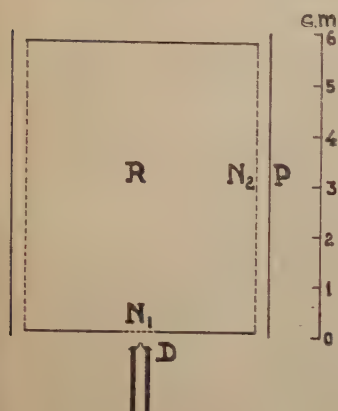


Fig. 1.

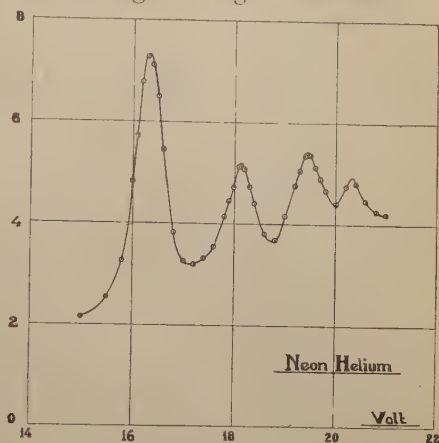


Fig. 3.

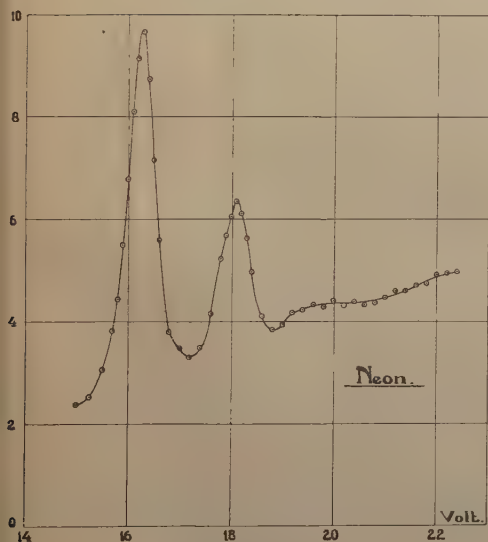


Fig. 2.

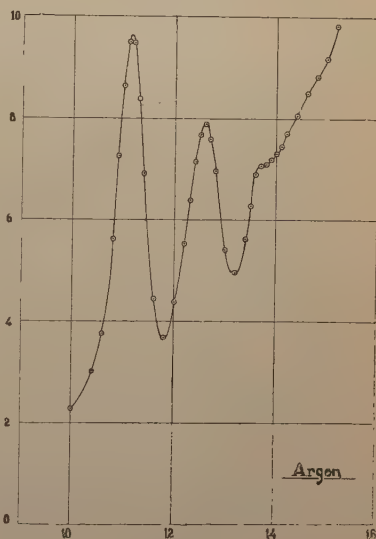


Fig. 4.

Maß für die Zahl der Elektronen von nahezu der Geschwindigkeit Null. Um diese Differenz mit großer Genauigkeit messen zu können, wurde eine Einrichtung getroffen, welche erlaubte, das Gegenfeld abwechselnd an- und abzuschalten, und zwar dadurch, daß derjenige Teil

des Potentiometers, von welchem die kleine Gegenspannung abgezweigt war, durch einen Vakuum-Quecksilber-Schlüssel kurzgeschlossen werden konnte. Durch abwechselnde Ablesung des Galvanometerausschlags mit und ohne Gegenfeld konnte die Differenz genau gemessen und ein Fehler infolge etwaiger Wanderung des Nullpunktes ausgeschaltet werden. Ferner kann man sich noch von langsamen Änderungen in der Elektronenemission des Glühdrahts unabhängig machen, indem man die gemessene Differenz durch den Gasamtausschlag dividiert.

Wesentlich für die Anwendbarkeit der Methode ist größte Reinheit der Metalloberflächen, da geringe Verunreinigungen bereits Potentialdifferenzen von der Größenordnung der kleinen Gegenspannung ergeben können. Es wurde Kupfer benutzt, welches unmittelbar vor dem Zusammensetzen und Einschmelzen des Apparats mit Salpetersäure abgeätzt wurde. Der ganze Apparat war auf einen größeren Glühlampenfuß montiert, so daß er ohne zu große Erwärmung der Metallteile in einen Glasballon eingeschmolzen werden konnte. Er wurde sechs Stunden lang bei 400° auf Hochvakuum gepumpt, wonach das Kupfer auch da, wo es etwa vorher noch leicht angelaufen war, eine vollkommen reine metallische Oberfläche zeigte.

Als Beispiele für die Ergebnisse derartiger Messungen sind in den Figuren 2 bis 4 Kurven wiedergegeben, welche in Neon von 0,51 mm, in einem 30 Proz. Helium enthaltenden Neon-Helium-Gemisch von 0,56 mm und in Argon von 0,35 mm Druck aufgenommen sind. Besonders Fig. 3 zeigt die Brauchbarkeit der Methode. Trotz des verhältnismäßig geringen Heliumgehaltes treten die beiden ersten Anregungsspannungen des Heliums, obgleich sie oberhalb der starken Anregungsspannungen des Neons liegen, als zwei scharfe Maxima im Abstände von 0,8 Volt hervor. Diese Maxima wurden zur Ermittlung des Absolutwertes der Anregungsspannungen des Neons benutzt. Für die erste Anregungsspannung des Heliums wurde der Wert 19,75 Volt benutzt, welcher sich, wie Franck gezeigt hat, aus den neuen Lymanischen Messungen im Heliumspektrum im extremen Ultraviolett im Zusammenhang mit den Elektronenstoßbeobachtungen von Franck und Knipping ergibt¹⁾.

Diese für die Messung von Anregungsspannungen sehr brauchbare Methode ist zur Messung der Ionisierungsspannungen nicht zu verwenden. Hier kann nämlich nach einem ionisierenden Zusammenstoß, auch wenn die Energie des stoßenden Elektrons größer gewesen ist als die Ionisierungsarbeit, entweder das stoßende Elektron oder das

¹⁾ J. Franck, ZS. f. Phys. **11**, 358, 1922.

durch den Stoß aus dem Atom freigemachte die Geschwindigkeit Null haben, und da außerdem die Ausbeute für ionisierende Stöße mit wachsender Elektronengeschwindigkeit anscheinend zunächst stark zunimmt, so ergibt sich hier kein Maximum, sondern nur ein Anstieg der Kurve, welcher außerdem noch durch die positiven Ionen beeinflusst ist und keine genaue Festlegung der Ionisierungsspannung gestattet. Es wurde daher zur Messung der Ionisierungsspannung sowohl die übliche Schaltung mit einem starken Gegenfeld zwischen N_2 und P als auch vor allem eine neue Methode angewandt, welche ein, wie ich glaube, sicheres Kriterium für das erste Einsetzen der Ionisation benutzt. Hierzu wurde in den feldfreien Raum R ein zweiter, sehr dünner Glühdraht G von der in der Fig. 5 gezeichneten Form hineingebracht, dessen positives Ende (in der Figur links) mit der Hülle von R verbunden war, so daß das von ihm herührende, übrigens wegen seiner geringen Dicke auf seine unmittelbare Umgebung beschränkte Feld die von D kommenden

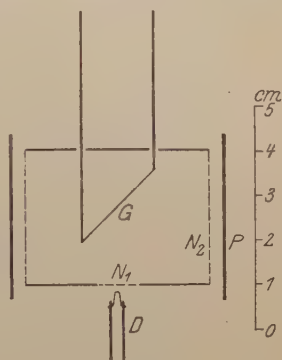


Fig. 5.

Elektronen unter keinen Umständen beschleunigen konnte. Dieser Glühdraht wurde so hoch erhitzt, daß der von ihm nach der Metallhülle fließende Elektronenstrom durch die Raumladung begrenzt war. Solange die Energie der von D kommenden Elektronen zur Bildung von positiven Ionen nicht ausreicht, haben sie überhaupt keinen Einfluß auf die Größe des von G abfließenden Elektronenstromes. Auch ein etwaiger Photoeffekt an G könnte, ganz abgesehen von seiner Kleinheit, keinen Einfluß auf die Größe dieses durch die Raumladung begrenzten Elektronenstromes haben. Sobald aber positive Ionen erzeugt werden, von denen einige in die Nähe von G gelangen, wird die Raumladung teilweise aufgehoben, und der Strom steigt plötzlich an. Die Fig. 6 und 7 zeigen die Ergebnisse derartiger Messungen an Neon von 0,59 mm und Argon von 0,29 mm Druck. Man sieht, daß sich die niedrigeren Anregungsspannungen auch nicht durch die geringste Diskontinuität bemerkbar machen, während bei der Ionisierungsspannung der Strom plötzlich stark zu steigen beginnt. Zur Ermittlung des Absolutwertes der Ionisierungsspannung wurde gleichzeitig mit Hilfe von N_2 und P nach der vorher besprochenen Methode das der ersten Anregungsspannung entsprechende Maximum aufgenommen, welches ebenfalls in die Figuren eingezeichnet ist.

Bei der Auswertung ist zu beachten, daß dieses Maximum gegenüber der Spannung, bei welcher die unelastischen Stöße einsetzen, um den

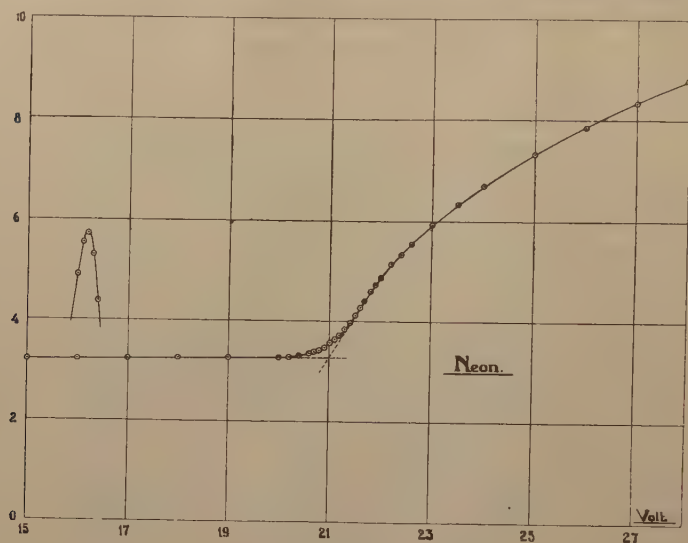


Fig. 6.

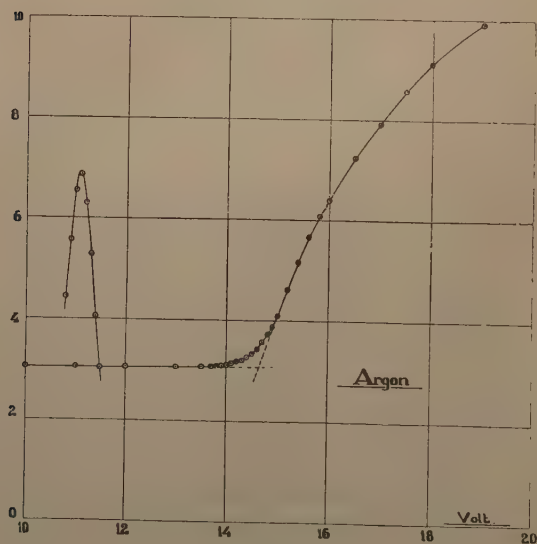


Fig. 7.

Betrag der kleinen Gegenspannung (hier 0,2 Volt) verschoben ist. Es mag noch erwähnt werden, daß der gemessene Strom bei diesen Ver-

suchen etwa das Dreißigfache des von D ausgehenden Elektronenstroms war, so daß auf diese Weise eine genaue Messung der Ionisierungsspannung mit einem relativ unempfindlichen Zeigerinstrument möglich ist.

Ergebnisse: Bezogen auf die erste Anregungsspannung des Heliums zu 19,75 Volt ergaben sich bei Neon zwei ausgeprägte Anregungsspannungen bei 16,65 und 18,45 Volt und die Ionisierungsspannung bei 21,5 Volt, für Argon zwei Anregungsspannungen bei 11,55 und 13,0 Volt, eine weniger ausgeprägte bei 14,0 Volt und die Ionisierungsspannung bei 15,3 Volt.

Bei der sehr komplizierten Struktur des Neonspektrums scheint das Auftreten diskreter scharfer Anregungsspannungen zunächst über-

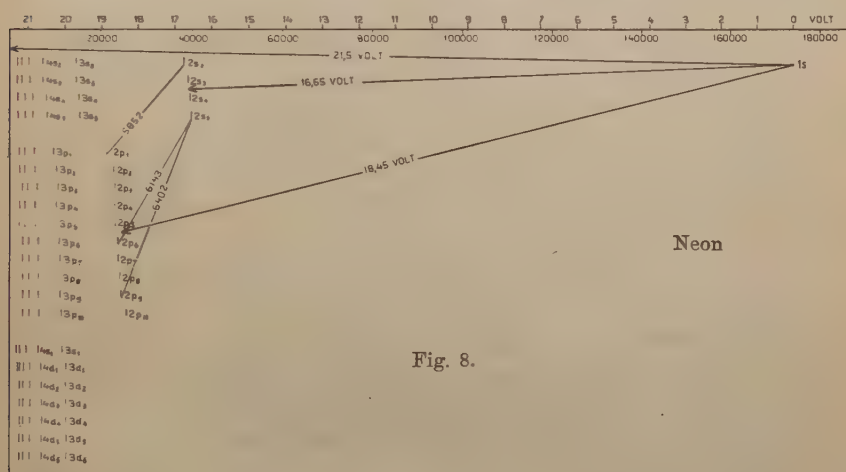


Fig. 8.

raschend. Ein Blick auf das nach Bohr gezeichnete Schema des von Paschen¹⁾ aufgestellten Seriensystems des Neons (Fig. 8) zeigt jedoch, daß die gefundenen Werte in bester Übereinstimmung mit den optischen Messungen sind. Als neu ist hier der dem Normalzustande des Neonatoms entsprechende Term $1s = 174000 + 1000$ hinzugefügt, wie er sich aus dem gemessenen Wert der Ionisierungsspannung ergibt. Auf ihn folgt zunächst eine Gruppe von vier Termen des Typus $2s^2$), welche in der Voltskala innerhalb von etwa 0,1 Volt liegen und daher

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 60, 405, 1919.

2) Diese Terme sind von Paschen ursprünglich als $1s$, neuerdings dagegen in dem Buch von Paschen und Goetze als $1s$ bezeichnet. Aus dem Obigen ergibt sich jedoch, daß $2s$ die richtige Bezeichnung ist. Entsprechend sind die Nummern der höheren s -Terme gegenüber Paschen-Goetze sämtlich um 1 erhöht.

durch das Elektronenstoßverfahren nicht getrennt werden können. Hierauf folgt als zweite Gruppe die Gruppe der $2p$, von denen wieder die meisten innerhalb etwa 0,1 Volt liegen. Als nächste folgen dann etwa 1 Volt höher die $3s$ -Terme, und von hier an folgen die Terme in Abständen von höchstens einigen Hundertsteln Volt, so daß das Elektronenstoßverfahren zu ihrer Auflösung nicht ausreicht und nur ein „kontinuierliches Spektrum“ ergeben kann. Vergleicht man hiermit nun die in Fig. 2 wiedergegebene Kurve, so erkennt man ein Abbild des Seriensystems. Das erste Maximum entspricht der Gruppe der Quantenübergänge $1s-2s$, das zweite der Gruppe $1s-2p$, und dann folgt im Abstände von etwa 1 Volt das infolge mangelnder Auflösung kontinuierlich erscheinende Spektrum der Übergänge nach höheren Quantenzuständen. Auch quantitativ ist die Übereinstimmung gut, wie man an Fig. 8 erkennt, in welche die nach dem Elektronenstoßverfahren beobachteten Quantenübergänge als Pfeile eingezeichnet sind, deren Projektionen auf die Abszissenachse gleich den beobachteten Werten der Anregungs- und Ionisierungsspannungen sind. Als Ergebnis dieser Messungen kann also ausgesprochen werden, daß das Serienschema des Neons durch Hinzufügung des Terms $1s = 174\,000 \pm 1000$ vervollständigt wird.

Für eine Resonanzspannung bei 11,8 Volt und Ionisierungsspannungen bei 16,7 und 20 Volt, auf welche Horton und Davies¹⁾ aus ihren Messungen schließen, ist in diesem Schema kein Platz, ebensowenig wie die Messungen eine Andeutung von ihrer Existenz ergeben haben. Dagegen sind die Versuche derselben Verfasser über die Lichtanregung in Neon durch Elektronenstoß²⁾ in guter Übereinstimmung mit dem, was man nach dem vervollständigten Schema erwarten muß. Wie man nämlich ohne weiteres aus der Figur ablesen kann, müssen von etwa 19 Volt an zuerst die Linien vom Typ $2s-2p$ allein auftreten, welche zusammen das erste Glied der Hauptserie bilden, und erst oberhalb 20 Volt ist das Auftreten der Nebenserienlinien sowie der höheren Glieder der Hauptserie zu erwarten. Horton und Davies fanden nun in der Tat bei 20 Volt allein Hauptserienlinien und erst oberhalb der Ionisierungsspannung das ganze Spektrum.

Indessen sind auch für die einzelnen Linien vom Typ $2s-2p$, welche zusammen das erste Glied der Hauptserie bilden, entsprechend den verschiedenen Werten der einzelnen $2p$ -Terme verschiedene An-

¹⁾ F. Horton u. A. C. Davies, l. c.

²⁾ F. Horton u. A. C. Davies, Phil. Mag. 41, 921, 1921.

regungsspannungen zu erwarten. Daß dies in der Tat der Fall ist, konnte durch Beobachtung des Spektrums des von langsamen Elektronen möglichst konstanter Geschwindigkeit bei Zusammenstößen mit Neonatomen erregten Lichtes nachgewiesen werden. Durch richtige Wahl der Elektronengeschwindigkeit konnte erreicht werden, daß das Neon ausschließlich die Linien 6402 und 6143, sowie eine Anzahl schwächere rote Linien vom Typ $2s - 2p$, jedoch nicht die gelbe Linie 5852 emittierte, welche unter normalen Umständen die weitaus stärkste Linie des Neonspektrums ist. Eine Erhöhung der Elektronengeschwindigkeit um wenige Zehntel Volt genügt, um die gelbe Linie intensiv hervortreten zu lassen. Einzelheiten der Versuchsanordnung und Reproduktionen der erhaltenen Spektren sollen demnächst zusammen mit Versuchen über Lichtanregung in anderen Gasen in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden. Ein Blick auf das Serienschema des Neons (Fig. 8), in welches die erwähnten drei Linien eingezeichnet sind, zeigt, daß dieses Verhalten durchaus den aus den Serientermen zu berechnenden Anregungsspannungen entspricht. Die Anregungsspannung der Linie 5852 muß nämlich etwa 0,4 Volt höher sein als die unter sich nahezu gleichen Anregungsspannungen der beiden roten Linien.

Im Falle des Argons ist ein Vergleich mit den optischen Serien noch nicht möglich, da diese noch nicht bekannt sind. Wegen der Kompliziertheit des Argonspektrums ist anzunehmen, daß, ebenso wie beim Neon, die scheinbar scharfen Anregungsspannungen nicht einzelnen Termen, sondern Termgruppen entsprechen. Wenn sich daher außer dem dem Normalzustande entsprechenden Term $1s$ auch keine Termwerte berechnen lassen, so kann man doch aus den gemessenen Anregungsspannungen die Schwerpunkte der ersten Termgruppen berechnen. Da diese möglicherweise für die Entwirrung des Argonspektrums von Nutzen sein können, so seien sie hier angegeben:

$$1s = 124000 \pm 1000 \text{ (Normalzustand),}$$

$$(2s) = 30400,$$

$$(2p) = 18600,$$

höhere Terme von etwa 10000 an. Hierbei bedeuten die eingeklammerten Termbezeichnungen, daß es sich um Schwerpunkte von Gruppen gleichartiger Terme handelt. Das durch diese Terme dargestellte Spektrum kann außer den extrem ultravioletten Linien (im Gebiet zwischen 800 und 1100 Å.-E.) nur Linien von einer Wellenlänge größer als etwa 3000 Å.-E. enthalten. Es kann sich hier also nur um das rote Argonspektrum handeln. In der Tat tritt nach Versuchen

von Déjardin¹⁾ das blaue Argonspektrum erst bei Elektronengeschwindigkeiten von etwa 30 Volt an auf, während das vollständige rote Spektrum schon von der Ionisierungsspannung an zu beobachten ist. Das blaue Argonspektrum gehört demnach einem höheren Anregungszustand des Atoms an. Ob es freilich als Funkenspektrum angesehen werden darf, scheint angesichts des nur etwa 15 Volt betragenden Unterschieds in der Anregungsspannung zweifelhaft. Beim Argon sind, ähnlich wie es Grotrian²⁾ für das Neon nachgewiesen hat, verschiedene Zustände des einfach geladenen positiven Ions zu erwarten.

Die von Nissen³⁾ berechneten Serienterme sind mit den obigen Überlegungen im Widerspruch. Es scheint mir indessen schon die Tatsache, daß bei Nissen Linien des roten und des blauen Argonspektrums als Glieder derselben Serie betrachtet werden, stark gegen die Richtigkeit dieser Terme zu sprechen.

Physikal. Laboratorium der Philips Glühlampenfabriken, A.-G.
Eindhoven (Holland).

¹⁾ G. Déjardin, C. R. **172**, 1482, 1921. Vgl. auch F. Horton u. A. C. Davies, Proc. Roy. Soc. London (A) **102**, 131, 1922.

²⁾ W. Grotrian, ZS. f. Phys. **8**, 116, 1921.

³⁾ K. A. Nissen, Phys. ZS. **21**, 25, 1920.

Über die Photolumineszenz von Farbstoffen in zähen Lösungsmitteln.

Von Antonio Carrelli und Peter Pringsheim in Berlin.

(Eingegangen am 22. August 1923.)

Wir haben im Anschluß an die Weigertsche Entdeckung der polarisierten Fluoreszenz von Farbstofflösungen vor kurzem darüber berichtet¹⁾, daß auch die Phosphoreszenzstrahlung einer festen Eosin-Gelatinelösung bei Erregung mit linear polarisiertem Licht ihrerseits polarisiert ist. Es dürfte sich dabei kaum darum handeln, daß durch den in einer Richtung schwingenden Primärlichtvektor die Leuchtelektronen, die isotrop gebunden an sich jedem beliebig gerichteten Impuls folgen könnten, in eben dieser Richtung aus ihrer Normallage entfernt werden und bei ihrer eventuell erst wesentlich später erfolgenden Rückkehr noch immer dieser Vorzugsrichtung folgend ihrerseits polarisierte Sekundärstrahlung auslösen. Sondern es erscheint viel eher anzunehmen, daß die in der Lösung ganz zufällig orientierten Moleküle in sich anisotrop sind: bei Einstrahlung polarisierten Lichtes gelangt dieses vorzugsweise in den gerade richtig orientierten Molekülen zur Absorption und, wenn infolge der Zähigkeit des Lösungsmittels ihre Beweglichkeit nur klein ist, so wird entsprechend auch die Mehrzahl der späterhin emittierenden Moleküle noch ebenso orientiert, also das Phosphoreszenzlicht teilweise polarisiert sein²⁾. Wir haben nunmehr versucht, zwischen dieser Erscheinung und einigen anderen Phänomenen, die sich auf die Photolumineszenz beziehen, einen Zusammenhang herzustellen, und sind dabei von folgenden Gesichtspunkten ausgegangen:

1. Schon Weigert³⁾ hat darauf hingewiesen, daß die Polarisation des Fluoreszenzlichtes unter sonst analogen Bedingungen desto stärker ist, je größer die Viskosität des Lösungsmittels, und diese Beziehung ist von Wawilow und Lewschin⁴⁾ für einige Fälle (Lösungen in Glycerin von Temperaturen zwischen -5° und 200° und dergleichen) quantitativ verfolgt worden.

¹⁾ ZS. f. Phys. **17**, 287, 1923.

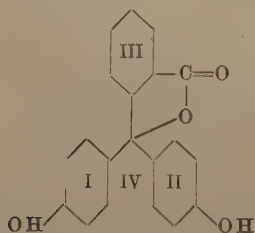
²⁾ Ähnliche Überlegungen hat, allerdings zu anderen Schlüssen gelangend, auch F. Weigert anlässlich seiner Untersuchungen „Über einen neuen Effekt der Strahlung“ angestellt. Vgl. ZS. f. Phys. **5**, 410, 1921.

³⁾ l. c.

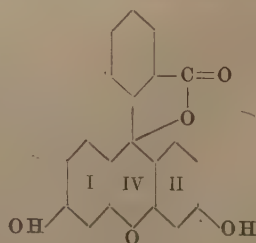
⁴⁾ ZS. f. Phys. **16**, 185, 1923.

2. G. C. Schmidt¹⁾ hat gezeigt, daß die in flüssigen Lösungsmitteln praktisch momentan abklingende Fluoreszenz [nach R. W. Wood²⁾ ist die Leuchtdauer sicher $< 10^{-6}$ sec] in zähen Lösungsmitteln wie etwa Gelatine in länger dauernde Phosphoreszenz übergeht; das gleiche gilt nach Kowalski³⁾, wenn man eine alkoholische Lösung bei tiefen Temperaturen zum Erstarren bringt.

3. Schließlich sind nach G. C. Schmidt¹⁾ viele Farbstoffe in zähen Lösungsmitteln (Gelatine, Eiweiß usw.) stark photolumineszent, die in wässriger oder alkoholischer Lösung nicht zur Fluoreszenz erregt werden können. Es befinden sich unter diesen in flüssiger Lösung nicht leuchtfähigen Stoffen vielfach solche, die intensiv gefärbt sind und sich von im sichtbaren Spektralgebiet stark fluoreszierenden ihrer chemischen Konstitution nach nur sehr wenig unterscheiden; und zwar hat J. Stark als charakteristisches Merkmal für das Auftreten der Fluoreszenz angenommen, daß der die Färbung verursachende als „Chromophor“ dienende Molekülkomplex in einem geschlossenen Ring, etwa dem Pyronring, enthalten sein müsse: ist dieser Ring nicht geschlossen, so wäre der Chromophor nicht hinreichend gegen äußere Störungen geschützt, und die von ihm durch Absorption aufgenommene Lichtenergie könnte nicht wieder als Strahlung abgegeben werden. Als typisches Beispiel möge das Phenolphthalein im Gegensatz zum Fluorescein in alkalischer Lösung dienen (vgl. die Formeln): der in dem einen fehlende, in dem anderen vorhandene Pyronring ist in den Formeln mit IV bezeichnet. Da nun aber unter den von Stark so charakteri-



Phenolphthalein.



Fluorescein.

sierten Paaren sieht auch das nicht leuchtende Malachitgrün gegenüber dem fluoreszierenden Rosamin befindet und andererseits Malachitgrün zu den nach Schmidt in gelatinöser Lösung lumineszierenden Stoffen gehört, so wurde schon früher darauf hingewiesen, daß, wenn die Starksehe Erklärung von einer richtigen Voraussetzung ausgehen

¹⁾ Ann. d. Phys. **58**, 102, 1896.

²⁾ Proc. Roy. Soc. (A) **99**, 362, 1921.

³⁾ Phys. ZS. **12**, 956, 1911.

sollte, die zur Lumineszenzfähigkeit notwendige Störungsfreiheit des Chromophors auch durch die Bindung des Moleküls in einem festen Lösungsmittel gewährleistet sein muß¹⁾. Dieselbe Ursache, welche die Leuchtdauer an sich schon fluoreszierender Verbindungen verlängert, stellt die Lumineszenzfähigkeit sonst nicht fluoreszierender Stoffe her²⁾.

Es war die Frage inwieweit die drei hier angeführten Erscheinungen innerlich miteinander verbunden oder etwa nur unabhängige Funktionen einer und derselben Variablen, nämlich der Zähigkeit des Lösungsmittels, sein möchten.

Zur Beobachtung — stets in der Achse des einfallenden Lichtstrahls — diente wieder die in der früheren Arbeit verwandte Anordnung: die zu erregende Substanz befand sich zwischen gut kompensierten Farbfiltern oder in einem Becquerelschen Phosphoroskop, das erregende Licht der Bogenlampe wurde durch ein Nicolsches Prisma polarisiert, vor dem Auge befand sich eine Savartplatte mit einem zweiten Nicol zur Feststellung der Polarisation des Lumineszenzlichtes, welche eventuell durch Kompensation mit einem drehbaren Glasplattensatz quantitativ gemessen werden konnte. Späterhin wurde das ursprünglich gebrauchte kleine Phosphoroskop durch ein größeres ersetzt, welches die Einführung eines unversilberten Dewargefäßes in den Raum zwischen den rotierenden Scheiben gestattet, so daß also auch Messungen bei tiefen Temperaturen gemacht werden konnten. Natürlich wurde sichergestellt, daß nicht etwa durch die zylindrischen Wände des Gefäßes das hindurchgehende Licht polarisiert wurde, was durch richtige Zentrierung der ganzen Anordnung vollkommen vermieden werden konnte; es ließ sich das ohne weiteres dadurch nachweisen, daß die Streifen in der Savartplatte verschwanden, wenn das Phosphoreszenzlicht des im Innern des Gefäßes angebrachten Eosin-Gelatineplättchens mit unpolarisiertem Primärlicht erregt wurde. Ferner konnte an dem neuen Phosphoroskop die Öffnung der zur Belichtung und Beobachtung dienenden Sektoren und ihre gegenseitige Stellung verändert und so das Intervall zwischen Erregungs- und Emissionsmoment in viel weiteren Grenzen variiert werden als früher: dieses blieb in Übereinstimmung mit unseren ersten Beobachtungen ohne jeden merklichen Einfluß auf den Polarisationsgrad der Phosphoreszenz. Zunächst haben wir uns davon überzeugt, daß das Auf-

¹⁾ P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie, 2. Aufl., S. 186. Berlin, J. Springer, 1923.

²⁾ Diese ganze Überlegung kann auch ohne die vielleicht allzusehr ins spezielle gehende Starksche Hypothese bestehen bleiben.

treten polarisierter Phosphoreszenz¹⁾ nicht auf die eine zuerst von uns untersuchte Probe von Eosin-Gelatine beschränkt ist. Es wurden zu diesem Zweck Gelatineplättchen hergestellt, die mit Uranin (Fluoresceinnatrium), Methylviolett, Malachitgrün und Safranin angefärbt waren: in all diesen Fällen war die Fluoreszenz und Phosphoreszenz im gleichen Maße polarisiert. Das gilt auch für die relativ lichtschwache, aber doch deutlich wahrnehmbare gelbgrüne Lumineszenz der sogenannten reinen Gelatine, die vermutlich auch noch von unbekannten organischen Beimischungen herrühren dürfte. Ein Einfluß eines Magnetfeldes bis zu 12000 Gauß auf den Polarisationsgrad ließ sich bei keiner Orientierung des elektrischen Lichtvektors konstatieren: waren die Streifen durch entsprechende Einstellung des Glasplattensatzes kompensiert, so traten sie bei Einschalten des Elektromagnets, zwischen dessen Polen sich das Gelatineplättchen oder auch eine Glycerinlösung befand, nicht wieder auf.

Genau wie gelatinöse Lösungen verhielten sich solche in Eiweiß: in flüssigem Eiweiß war nur Fluoreszenz, in Häutchen am erstarrten Eiweiß auch Phosphoreszenz zu beobachten, beide stark polarisiert. Untersucht wurden Lösungen von Eosin, Uranin, Methylviolett sowie „reines“ Eiweiß, das selbst ziemlich kräftiges orangegelbes Leuchten aufweist.

Als drittes zähes Lösungsmittel diente Kollodium. Hier zeigte sich eine auch von Wawilow und Lewschin beobachtete Erscheinung: flüssiges Kollodium ist keine echte zähe Flüssigkeit, sondern eine Emulsion von Kollodium in Alkohol oder Äther. Wird in einer solchen, die scheinbar größere Viskosität als z. B. Glycerin besitzen kann, Eosin oder Uranin zur Lösung gebracht, so ist die Fluoreszenz nur äußerst schwach polarisiert, indem offenbar wesentlich der Alkohol bzw. Äther als Lösungsmittel für den Farbstoff dient. Läßt man aber durch Verdunstung der leicht flüchtigen Bestandteile die Masse erstarren, so befindet sich anscheinend nunmehr der Farbstoff in einer festen Lösung, und die Fluoreszenz ist wieder stark polarisiert²⁾. Der allmähliche Übergang von dem ersten in den zweiten Zustand mit fortschreitender Verfestigung läßt sich durch das immer stärkere Hervortreten der Streifen in der Savartplatte deutlich verfolgen. Ganz ebenso verhalten sich auch gelatinöse Lösungen mit abnehmendem Wassergehalt. Die Phosphoreszenz von Uranin und Eosin in festen Kollodiumhäuten ist relativ lichtschwach und von kurzer Dauer.

¹⁾ Da das erregende Licht stets polarisiert war, wird dies im folgenden nicht mehr ausdrücklich erwähnt.

²⁾ An solchen gefärbten Kollodiumhäutchen hat auch Weigert seinen Strahlungseffekt beobachtet. l. c.

Schließlich haben wir auch noch die Versuche von Wawilow und Lewschin, denen zufolge mit wachsender Temperatur die Polarisation von Lösungen in Glycerin verschwindet, in umgekehrter Richtung ergänzt: werden alkoholische Lösungen, deren Fluoreszenz bei Zimmertemperatur keine Polarisation erkennen läßt, in einem Bad von flüssiger Luft abgekühlt, so tritt, sobald der Alkohol zähflüssig zu werden beginnt, deutliche Polarisation auf; bei -185° , also nach dem Eintritt vollständiger Erstarrung, betrug der Polarisationsgrad nach Messungen mit dem Glasplattensatz für Fluorescein etwa 20 Proz., war also ungefähr ebenso groß wie für die Lösung in fester Gelatine. Über die gleichzeitig erscheinende Phosphoreszenz soll weiter unten berichtet werden.

Fernerhin blieb nun zu zeigen, daß die Lumineszenzfähigkeit gewisser Substanzen, die bereits charakterisiert worden sind, gleichfalls wesentlich durch die Zähigkeit des Lösungsmittels bedingt wird, während irgendwelche Einwirkungen mehr chemischer Natur nicht in Betracht kommen. Als besonders geeignet für diese Untersuchungen erwies sich das Methylviolett, das — wenn überhaupt zur Lumineszenz erregbar — sich durch sehr intensive hellrote Lichtemission auszeichnet; die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Sehr bezeichnend ist, daß Methylviolett in flüssigem Kollodium nicht fluoresziert. Durch Zusatz von etwas Kalilauge rot gefärbtes Phenolphthalein zeigt in festen Lösungsmitteln ebenfalls helle orangefarbene Lumineszenz.

Tabelle 1. Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Methylviolett.

Lösungsmittel	Wasser 20 ^o	Alkohol			Glycerin		Eiweiß (flüssig) 20 ^o	Gelatine (fest) 20 ^o
		20 ^o	— 50 ^o	— 180 ^o	20 ^o	— 50 ^o		
Fluoreszenz . .	—	—	—	stark	sehr schwach	stark	deutlich	sehr stark
Phosphoreszenz	—	—	—	stark	—	stark	—	sehr stark

Während also bis hierher eine gewisse Parallelität zwischen den in Betracht kommenden Erscheinungen festgestellt werden konnte, ist eine solche doch nicht ohne Einschränkungen vorhanden: Uranglas und Didymglas — es standen uns schöne Proben von Zeisschen Gläsern zur Verfügung — zeigen bei intensiver Fluoreszenz und Phosphoreszenz keine Spuren von Polarisation. Weigert gibt zwar für das von ihm untersuchte Uranglas an, daß bei polarisierter Erregung auch das Fluoreszenzlicht zu 3 Proz. polarisiert gewesen sei; das liegt noch gerade an der Grenze sicherer Beobachtbarkeit; ohne die Richtigkeit dieser Angabe anzweifeln zu wollen, konnten wir sie

jedenfalls bei den von uns benutzten Gläsern nicht bestätigen. Ebenso wenig fanden wir eine Polarisation am Zeiss'schen Gelbfilterglas, dessen Lumineszenz bereits von Lehmann¹⁾ beschrieben worden ist; die genaue Zusammensetzung des Glases ist nun nicht bekannt, doch wird seine Färbung vermutlich durch irgendwelche sonst nicht lumineszierende Metallsalze verursacht. Um uns zu überzeugen, daß hierin und nicht etwa in dem Silikatglas als Lösungsmittel der charakteristische Unterschied lag, stellten wir Lösungen von Eosin und Uranin in Natronwasserglas her, die im Exsikkator in dünnen Plättchen zum Erstarren gebracht wurden: sie zeigten lebhaftes Fluoreszenz in den für die Substanzen auch sonst charakteristischen Farben, die zu mehr als 20 Proz. polarisiert war; dagegen nur äußerst schwache Phosphoreszenz, obwohl die Proben glashart waren.

Daß die Fluoreszenz und Phosphoreszenz der Tiedeschen Borsäurephosphore, die auch als Gläser anzusehen sind, unpolarisiert ist, wurde schon in der früheren Arbeit erwähnt; dabei sind diese Phosphore ebenfalls mit Uranin oder ähnlichen aromatischen Verbindungen aktiviert. Aber gerade hier glauben wir den wesentlichen Unterschied erkennen zu können. In den Borsäurephosphoren zeigen nämlich die aromatischen Verbindungen nicht nur die einfachen Lumineszenzbanden, die ihnen in flüssiger Lösung eigentümlich sind, und die z. B. auch in geschmolzener Borsäure beobachtet werden, sondern ihre Phosphoreszenzspektren weisen eine sehr viel kompliziertere Struktur auf, sie sind meist aus zahlreichen, teilweise ziemlich schmalen Einzelbanden von einer gewissen Regelmäßigkeit zusammengesetzt. Diese nämlich Emissionsspektren²⁾ treten auch unter anderen Bedingungen auf, nämlich in der sogenannten progressiven Phosphoreszenz, die zuerst von Kowalski der gewöhnlichen rasch abklingenden Fluoreszenz überlagert an alkoholischen Lösungen bei der Temperatur der flüssigen Luft beobachtet worden ist. Wie bereits erwähnt, ist die Fluoreszenz solcher eingefrorener alkoholischer Lösungen deutlich polarisiert; untersucht man aber ihre Phosphoreszenz im Phosphoroskop, so ist diese Strahlung von merklich anderer Farbe und vollkommen unpolarisiert. Dasselbe gilt, wie wir uns nunmehr überzeugten, auch, wenn man die feste Eosingelatine in flüssiger Luft kühlt; und hier läßt sich mit großer Sicherheit feststellen, daß es sich nicht um Beobachtungsfehler handeln kann, da ja sowohl bei Zimmertemperatur als bei -185° Fluoreszenz und Phosphoreszenz vorhanden ist, also die dreimal beobachtete, einmal fehlende Polarisation in der dritten

¹⁾ Phys. ZS. 11, 1039, 1910.

²⁾ Vgl. hierzu P. Pringsheim, l. c., S. 192 und S. 198.

Tabelle 2.

	+ 20°		— 185°	
	Fluoreszenz + Phosphoreszenz	Phospho- reszenz	Fluoreszenz + Phosphoreszenz	Phospho- reszenz
Fluorescein in Alkohol	sehr stark, unpolarisiert	—	sehr stark, pol. etwa 21 Proz.	schwach, unpolarisiert
Eosin in Alkohol	sehr stark, unpolarisiert	—	sehr stark, pol. etwa 12 Proz.	stark, unpolarisiert
Eosin in Gelatine (fest)	sehr stark, pol. 21 Proz.	sehr stark, pol. 21 Proz.	sehr stark, pol.	stark, unpolarisiert

Zeile der Tabelle 2 durch keinerlei äußere Ursachen vorgetäuscht sein kann. Eine spektrale Untersuchung der nicht polarisierten Phosphoreszenz konnte noch nicht durchgeführt werden, es würden hier auch vorteilhafter andere von Kowalski behandelte Substanzen mit besonders charakteristischen progressiven Phosphoreszenzspektren (Naphthalin, Phenanthren usw.) zu beobachten sein, deren Erregungsverteilung ganz im Ultraviolett liegt; die hierzu nötige Apparatur aus Quarz stand noch nicht zu unserer Verfügung. Doch besteht wohl kaum ein Zweifel, daß auch bei unseren von Kowalski nicht untersuchten Lösungen von Eosin und Uranin bei tiefen Temperaturen das Phänomen der progressiven Phosphoreszenz vorliegt. Schleede und Tiede neigen zu der Ansicht, daß das Auftreten dieser besonderen charakteristischen Spektren durch die starke Kontraktion des Lösungsmittels und eine daraus resultierende Deformation der gelösten Moleküle hervorgerufen wird. Wie dem auch sei, so muß jedenfalls hier, wo durch Absorption von Strahlung einer ganz anderen Frequenz ein derartig kompliziertes und reich gegliedertes Emissionspektrum ausgelöst wird, der Zusammenhang zwischen Absorptions- und Emissionsprozeß ein wenig direkter sein, die beiden mögen vielleicht durch einen Zwischenmechanismus, an dem im Sinne der Lenardschen Theorie nicht nur das eigentlich „wirksame“ Molekül beteiligt ist, miteinander gekoppelt sein; und so würde es sich erklären, daß auch die im erregenden Licht vorhandene Vorzugsrichtung im Lumineszenzlicht nicht erhalten bleibt. Dasselbe gilt aber auch für das Uran- und Didymglas, deren durch kurzwelliges Licht erregte Lumineszenz aus einer Anzahl wohldefinierter Banden im langwelligen Teile des Spektrums besteht. Und ebenso dürften diese Überlegungen für die eigentlichen Lenardschen Phosphore ihre Richtigkeit behalten; tatsächlich hat die Untersuchung zweier ZnS-Phosphore, von denen der eine mit Mangan, der andere mit Kupfer aktiviert war, keinerlei Polarisation der Fluoreszenz oder Phosphoreszenz erkennen lassen.

Feste Lösungen von Eosin in Phthalsäure und von Uranin in Benzoessäure scheinen sich — die Spektren sind noch nicht genauer untersucht — bei allerdings bedeutend geringerer Leuchtdauer und Intensität ebenso zu verhalten wie die Borsäurephosphore: das Lumineszenzlicht ist stets unpolarisiert. Endlich zeigt sich auch an der sehr kräftigen Fluoreszenz und Phosphoreszenz des festen Anthrazens keine merkliche Polarisation. Es ist noch hervorzuheben, daß die zuletzt aufgeführten Substanzen, beginnend mit den ZnS-Phosphoren, kristallinische Struktur besitzen und von uns in Pulverform oder in mikrokristallinen Konglomeraten untersucht wurden. Über die besondere Bedeutung der Kristallstruktur für die Polarisation der Fluoreszenzstrahlung soll in einer folgenden Mitteilung einiges bemerkt werden.

Zusammenfassung.

1. Obwohl für Farbstoffe die Leuchtdauer und Polarisation der Lumineszenzstrahlung und für viele unter ihnen auch die Leuchtfähigkeit selbst durch die Viskosität des Lösungsmittels bedingt ist, existiert doch keine vollständige Parallelität zwischen diesen Eigenschaften: einerseits steigt die Polarisation (wie schon Wawilow und Lewschin gezeigt) mit wachsender Zähigkeit nicht über einen gewissen Grad, andererseits ist die Nachleuchtdauer auch für mancho ganz feste Lösungen (Kollodium, Wasserglas) nur sehr kurz¹⁾.

2. Wenn bei zunehmender Viskosität die Fluoreszenz direkt in spektral gleichartige Phosphoreszenz überführt wird, so sind allgemein Fluoreszenz und Phosphoreszenz gleich stark polarisiert.

3. Nicht polarisiert ist dagegen die ganz anderen Charakter aufweisende „progressive“ Phosphoreszenz sowie die ihr analoge Phosphoreszenz von Borsäurephosphoren und ähnlichen Substanzen.

4. Die Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Uran- und Didymglas und von Lenardschen Phosphoren ist stets unpolarisiert.

Die obigen Angaben beziehen sich durchweg auf Lumineszenz bei polarisierter Erregung. Von ganz anderer Natur ist die Polarisation der Fluoreszenzstrahlung homogener doppelbrechender Kristalle, die nicht von der Polarisation der Primärstrahlung abhängt.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, August 1923.

¹⁾ Bekanntlich ist ja auch in Lenardschen Phosphoren die Leuchtdauer außer von der Temperatur in hohem Maß von der Natur der an der Emission nicht direkt beteiligten Moleküle abhängig.

Über die thermische Ionisierung von Gasen und die ihr zugrunde liegenden Elementarprozesse.

Von **Richard Becker** in Berlin-Grünwald.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 10. August 1923.)

Durch das Nernstsche Wärmetheorem und die Berechnung der chemischen Konstanten ist die Aufgabe der theoretischen Bestimmung chemischer Gleichgewichte in recht allgemeiner Weise gelöst worden (allerdings mit der wichtigen Einschränkung, daß das der untersten Quantenstufe beizulegende statistische Gewicht nicht immer bekannt ist). Im Fall der Gasreaktion erhalten wir z. B. durch bekannte statistische Methoden eindeutige Angaben über die im Gleichgewicht vorhandene Konzentration der verschiedenen Reaktionsteilnehmer¹⁾.

Dagegen ist die chemische Kinetik in ihrem Bestreben, das Zustandekommen des Gleichgewichts durch das Wechselspiel der verschiedenen in dem betreffenden Gemisch möglichen Reaktionen quantitativ zu verstehen, weit davon entfernt, einen ähnlichen Grad von Sicherheit erreicht zu haben. Vielmehr zwingt die Behandlung selbst der scheinbar einfachsten Fälle²⁾ schon zu einer ganzen Reihe von Hypothesen über die Geschwindigkeit der verschiedensten Elementarreaktionen, deren experimentelle Nachprüfung vorerst kaum durchführbar erscheint.

In diesem Zusammenhang ist es von besonderem Interesse, ein chemisches Gleichgewicht zu behandeln, bei welchem die Anzahl der verschiedenen Elementarprozesse möglichst gering ist und bei welchem ferner diese Prozesse einer gesonderten experimentellen Erforschung zugänglich erscheinen. Als derartiges Gleichgewicht dürfte am ersten dasjenige der thermischen Ionisierung einatomiger und chemisch einwertiger Gase in Frage kommen. [Wenn im folgenden nur von der Ionisierung von atomarem Wasserstoff gesprochen wird, so geschieht das im Interesse einer einfacheren Ausdrucksweise. Die Überlegungen gelten ebenso für die Dämpfe von Alkalien³⁾ usw.] Gegen-

¹⁾ Vgl. insbesondere Ehrenfest und Trkal, Ann. d. Phys. **65**, 609, 1921, und die nach einer anderen Methode zum gleichen Ziel führenden Untersuchungen von Darwin und Fowler, Phil. Mag. **44**, 450 u. 823, 1922; **45**, 1, 1923.

²⁾ Zum Beispiel Christiansen und Kramers, ZS. f. phys. Chem. **104**, 451, 1923.

³⁾ Jedoch nur insoweit, als man von einer Anregung oder Abtrennung der Rumpfelektronen absehen darf.

über allen anderen Gasreaktionen sind nämlich die Ionisierungsreaktionen vom Typus

$$H = H^+ + e$$

durch eine ganz besondere Eigenschaft ausgezeichnet, welche für die kinetische Behandlung eine große Vereinfachung gestattet: Die Masse des Elektrons (μ) ist sehr klein im Vergleich zu derjenigen des Wasserstoffkerns (m). Für die statistische Behandlung hat das zur Folge, daß man die Massen von H und H^+ als gleich ansehen, d. h. das Verhältnis $\beta = \frac{\mu}{m}$ neben 1 vernachlässigen darf. Alsdann kommt in der

Formel für den Dissoziationsgrad die Kernmasse m überhaupt nicht mehr vor. Man würde also statistisch die gleiche Dissoziationsformel erhalten, wenn man dem Wasserstoffatom eine tausendmal oder auch unendlichmal größere Masse zuschreiben würde. Da aber im thermischen Gleichgewicht unendlich schwere Atome keine merkliche Geschwindigkeit besitzen können, so bedeutet das: Die von der Statistik gelieferte Dissoziation muß auch dann vorhanden sein, wenn sämtliche Wasserstoffkerne an beliebigen Stellen des Raumes absolut starr fixiert sind ¹⁾. Sie muß also geliefert werden durch eine kinetische Betrachtung, die es nur zu tun hat mit thermisch bewegten Elektronen, ruhenden Kernen und schwarzer Strahlung. Indem wir dementsprechend die Kerne als ruhend annehmen, schließen wir alle diejenigen Elementarprozesse aus, welche durch gegenseitigen Stoß von Atomen und Kernen sowie von Atomen unter sich ausgelöst werden könnten. Mindestens ebenso wichtig für die kinetische Betrachtung ist die Tatsache, daß bei dieser Annahme kinetische Energie nur von den Elektronen aufgenommen und abgegeben werden kann. Die allein noch möglichen Elementarprozesse sind:

- a) Ionisierung durch Strahlungsabsorption,
- b) Ionisierung durch Elektronenstoß,
- c) Bindung eines Elektrons unter Strahlungsemission,
- d) Bindung eines Elektrons ohne Strahlung (Übertragung der freiwerdenden Energie an ein anderes freies Elektron).

Bedeutend Z_a, Z_b, Z_c, Z_d die Häufigkeiten der entsprechenden Ereignisse ²⁾, so muß im Gleichgewicht natürlich $Z_a + Z_b = Z_c + Z_d$ sein.

¹⁾ Streng genommen beziehen sich die Formeln von Eggert, Phys. ZS. 20, 570, 1919, und Saha, ZS. f. Phys. 6, 40, 1921, auf diesen Fall der ruhenden Atome und Kerne. Vgl. hierzu § 5 dieser Arbeit.

²⁾ Bezogen auf Abtrennung eines Elektrons aus einer bestimmten Quantenbahn σ unter gleichzeitiger Beschleunigung auf eine bestimmte kinetische Energie ε bis $\varepsilon + d\varepsilon$ und den umgekehrten Vorgang.

Darüber hinaus wird durch das Strahlungsgleichgewicht $Z_a = Z_c$ und $Z_b = Z_d$ gefordert. Man erhält auf diese Weise ganz bestimmte Zusammenhänge zwischen verschiedenen Elementarphänomenen, deren experimentelle Nachprüfung durchaus im Bereich der Möglichkeit zu liegen scheint.

In der vorliegenden Arbeit behandelt der erste Teil (§ 1 und 2) die statistische Ableitung der Dissoziationsgleichung und einige damit verknüpte Fragen. Obwohl hier prinzipiell Neues gegenüber den Arbeiten von Herzfeld¹⁾, Ehrenfest und Trkal und Fowler nicht vorzubringen ist, so mag diese kurze Zusammenfassung doch durch die allgemeine Bedeutung des Gegenstandes sowie die enge Verknüpfung mit dem Folgenden gerechtfertigt werden. Zudem erschien es angebracht, die statistische Behandlung an genau dem Modell durchzuführen, welches nachher den kinetischen Betrachtungen als Grundlage dient. Im zweiten Teil (§ 3 bis 5) sollen dann die einzelnen eben angedeuteten Elementarprozesse sowie die zwischen ihnen zu fordernden Beziehungen diskutiert werden²⁾.

§ 1. Die Gleichgewichtsformel nach der Quantenstatistik. Wir machen sogleich von der in der Einleitung begründeten Erlaubnis, die Kerne als ruhend anzusehen³⁾, Gebrauch, und behandeln demnach (im Anschluß an Ehrenfest und Trkal) folgendes Problem: Innerhalb eines gegebenen Volumens V befinden sich bei einer gegebenen Gesamtenergie E

Z Elektronen und (ebenso viele)

Z räumlich fixierte Wasserstoffkerne.

Wir fragen: Wie groß ist im Gleichgewicht die Zahl N_e der freien Elektronen und freien Kerne sowie die Zahlen $N_1, N_2, \dots, N_\sigma, \dots$ der Atome in der 1., 2., ... σ ten, ... Anregungsstufe mit den entsprechenden Energien $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_\sigma, \dots$. Beim Wasserstoff ist speziell

$$\varepsilon_\sigma = - \frac{2 \pi^2 \mu e^4}{\sigma^2 h^2}.$$

¹⁾ Herzfeld, Ann. d. Phys. **51**, 261, 1916 und Phys. ZS. **18**, 389, 1917.

²⁾ Die vorliegende Arbeit beschränkt sich durchaus auf die angegebene spezielle Ionisierungsreaktion. Um den Rahmen dieser Mitteilung nicht zu überschreiten, wurde davon abgesehen, die Beziehung der erhaltenen Resultate zu allgemeineren Fragen der Reaktionskinetik (insbesondere zu den Arbeiten von Trautz, Herzfeld, Polanyi) zu erörtern. Ich beabsichtige, in einer späteren Arbeit auf diesen Punkt einzugehen.

³⁾ Für die statistische Betrachtung bietet natürlich eine Berücksichtigung der Translation der Kerne nicht die geringste Schwierigkeit, vgl. dazu § 5 dieser Arbeit. Dagegen besteht für den Versuch einer Entwirrung der Elementarprozesse nur dann Aussicht auf Erfolg, wenn man zunächst die Annahme der ruhenden Kerne konsequent durchführt.

Aus dem beigegebenen Energieschema (Fig. 1) ist die Bedeutung der im folgenden benutzten Energiebezeichnung unmittelbar ersichtlich:

$\varepsilon_\sigma - \varepsilon_1$ ist die Anregungsenergie des Zustandes σ ,

$$\varepsilon_\infty - \varepsilon_\sigma = Q_\sigma = Q_1 - (\varepsilon_\sigma - \varepsilon_1) \quad (1)$$

ist die Abtrennungsarbeit eines σ -Elektrons,

ε ist die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung eines freien Elektrons.

Das betrachtete Gleichgewicht muß offenbar auch bestehen zwischen den N_e freien Elektronen, den N_e Kernen (Ionen) und den N_σ Atomen der Energie ε_σ allein. Es genügt also zur vollständigen Lösung der Aufgabe, das folgende speziellere Problem zu behandeln: „Gegeben

sind im Volumen V Z_σ Elektronen und ebenso viele Kerne. Die Elektronen können nur in der σ ten Quantenbahn von den Kernen gebunden werden. Gesucht ist die Zahl N_e der freien Elektronen und diejenige $Z_\sigma - N_e = N_\sigma$ der „ σ “-Atome. Dabei ist die ebenfalls gegebene Gesamtenergie

$$E_\sigma = K + N_e \cdot Q_\sigma \quad (2)$$

(K = kinetische Energie aller freien Elektronen $= \frac{3}{2} N_e k T$, Q_σ = Ablösearbeit eines σ -Elektrons).“

Zur Bestimmung des Gleichgewichts hat man denjenigen Teil $\{\gamma\}$ des vom System im $6 N_e$ -dimensionalen Γ -Raum durchlaufenen Vo-

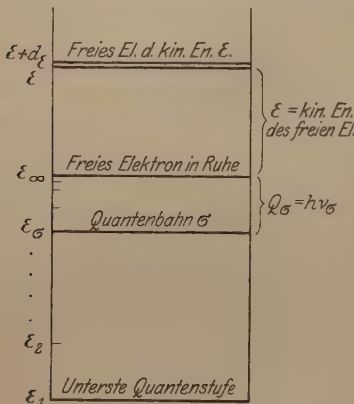


Fig. 1.

Schema der im Text benutzten
• Energiebezeichnung.

lumen zu berechnen, welcher einem beliebigen Werte von N_e entspricht und alsdann N_e so zu bestimmen, daß $\{\gamma\}$ ein Maximum wird. Die Berechnung von $\{\gamma\}$ erfolgt in zwei Schritten:

A. Von einer Beginnphase aus mögen die N_e freien Elektronen das Volumen V durchlaufen und alle mit der Konstanz von E_σ und K verträglichen Geschwindigkeiten annehmen. Gleichzeitig durchläuft jedes der σ -Elektronen seine Quantenbahn, welcher wir das statistische Gewicht

$$\mu_\sigma = p_\sigma \cdot h^3 \quad (3)$$

zuschreiben. Die Bewegungen „A“ erfüllen im Γ -Raum das Volumen

$$\{\gamma\}_A = (p_\sigma \cdot h^3)^{N_\sigma} \cdot V^{N_e} \cdot \frac{1}{(\frac{3}{2} N_e)!} \cdot (2\pi K)^{\frac{3}{2} N_e}.$$

B. Wir vertauschen

1. irgend zwei Elektronen miteinander. Dabei sind aber Vertauschungen von zwei freien Elektronen unter sich nicht mitzuzählen, weil bereits unter A. berücksichtigt.
2. Wir bringen ein σ -Elektron von einem Atom auf die σ -Bahn eines der N_e freien Kerne (Rollentauschung der Kerne).

Die Zahl der Vertauschungen B_1 ist $\frac{Z_\sigma!}{N_e!}$, diejenige von B_2 $\frac{Z_\sigma!}{N_e! \cdot N_\sigma!}$.

Da durch jede Vertauschung ein zu $\{\gamma\}_A$ kongruentes Volumen des Γ -Raumes erzeugt wird, ist also

$$\{\gamma\} = \frac{Z_\sigma!^2}{N_e!^2 \cdot N_\sigma!} \{\gamma\}_A.$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet nunmehr:

$$\delta \{\gamma\} = 0 \text{ für } \delta N_e = 1; \delta N_\sigma = -1; \delta E = 0 = \delta K + Q_\sigma; \delta V = 0$$

Man erhält unmittelbar aus $\delta \log \{\gamma\} = 0$ zunächst

$$0 = -2 \log N_e + \log N_\sigma + \log V + \frac{3}{2} \log \frac{K}{N_e} - \frac{3}{2} N_e \cdot \frac{Q_\sigma}{K} + \log \frac{(2\pi\mu)^{3/2}}{p_\sigma \cdot h^3}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Nach Einführung der Temperatur durch } K = \frac{3}{2} N_e k T \\ \text{und der Konzentrationen } C_e = \frac{N_e}{V}; C_\sigma = \frac{N_\sigma}{V}; \xi = \frac{Z}{V}; \end{array} \right\} \quad (4)$$

$$\frac{C_e^2}{C_\sigma} = e^{-\frac{Q_\sigma}{kT}} \cdot (kT)^{3/2} \cdot \frac{(2\pi\mu)^{3/2}}{p_\sigma \cdot h^3} \quad (5)$$

Diese Beziehung muß also für jede Anregungsstufe σ gelten. Unter Einführung von $Q_\sigma = Q_1 - (\varepsilon_\sigma - \varepsilon_1)$ läßt sie sich schreiben¹⁾:

$$C_\sigma = C_e^2 \cdot \frac{e^{\frac{Q_1}{kT}} \cdot p_1 \cdot h^3}{(kT)^{3/2} \cdot (2\pi\mu)^{3/2}} \cdot \frac{p_\sigma}{p_1} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_\sigma - \varepsilon_1}{kT}}. \quad (5a)$$

Die Konzentration $\xi - C_e$ der nicht-ionisierten Atome überhaupt folgt daraus durch einfache Summation:

$$\xi - C_e = \sum_1^\infty C_\sigma.$$

Nach Ausführung dieser Summation liefert (5a):

$$\frac{C_e^2}{\xi - C_e} = \frac{e^{-\frac{Q_1}{kT}} \cdot (kT)^{3/2} \cdot \frac{(2\pi\mu)^{3/2}}{p_1 \cdot h^3}}{\sum_1^\infty \frac{p_\sigma}{p_1} e^{-\frac{\varepsilon_\sigma - \varepsilon_1}{kT}}}. \quad (6)$$

¹⁾ Wegen der Erweiterung mit p_1 vgl. weiter unten.

Sobald die Gewichte p_σ (vgl. den nächsten Paragraph) bekannt sind, geben die Gleichungen (5) und (6) die vollständige Lösung des gestellten statistischen Problems für beliebige Temperaturen. (5a) gibt, wie es sein muß, für das Verhältnis der Konzentration irgend zweier Atomsorten σ und ϱ

$$\frac{C_\sigma}{C_\varrho} = \frac{p_\sigma}{p_\varrho} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_\sigma - \varepsilon_\varrho}{kT}}. \quad (7)$$

Der Nenner auf der rechten Seite von (6) trägt — thermodynamisch gesprochen — der Tatsache Rechnung, daß die spezifische Wärme der H-Atome größer ist als die der H-Kerne wegen der zur Erzeugung der höheren Anregungsstufen erforderlichen Arbeitszufuhr bei den ersteren. In der Tat ist der durchschnittliche Überschuß eines H-Atoms an Anregungsenergie gegenüber der untersten Quantenstufe

$$\varepsilon_H = \overline{\varepsilon_\sigma - \varepsilon_1} = \frac{\sum (\varepsilon_\sigma - \varepsilon_1) p_\sigma e^{-\frac{\varepsilon_\sigma - \varepsilon_1}{kT}}}{\sum p_\sigma e^{-\frac{\varepsilon_\sigma - \varepsilon_1}{kT}}} = kT^2 \cdot \frac{d}{dT} \ln \sum p_\sigma e^{-\frac{\varepsilon_\sigma - \varepsilon_1}{kT}}.$$

Also ist

$$\int_0^T \frac{\varepsilon_H}{kT^2} dT = \ln \sum \frac{p_\sigma}{p_1} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_\sigma - \varepsilon_1}{kT}}. \quad (8)$$

Die Erweiterung mit p_1 bei Gleichung (5a) und (6) war deshalb zweckmäßig, weil nur die in (8) rechts stehende Summe die hier gegebene einfache und thermodynamisch wohlbekannte Bedeutung hat und grundsätzlich durch Messung der spezifischen Wärmen allein experimentell bestimmbar ist. Ohne die Division durch p_1 dürfte man die untere Grenze des \int nicht gleich Null setzen.

Unter Einführung des Dissoziationsgrades $x = C_e/\xi$ und des Gesamtdrucks $P = (\xi + C_e)kT$ nimmt (6) die in chemischen Darstellungen übliche Gestalt

$$\ln \frac{x^2}{1-x^2} P = -\frac{Q_1}{kT} + \frac{5}{2} \ln T - \int_0^T \frac{\varepsilon_H}{kT^2} dT + \ln \frac{(2\pi\mu)^{3/2} \cdot k^{5/2}}{p_1 \cdot h^3} \quad (9)$$

an, in welcher die Bedeutung des ersten Quantengewichtes p_1 besonders hervortritt¹⁾.

¹⁾ Über Versuche einer praktischen Prüfung dieser Formel vgl. die bereits zitierten astrophysikalischen Betrachtungen von Eggert und Saha, sowie die an Dämpfen von Alkalien ausgeführten Experimentaluntersuchungen von Günther und Saha (vorgetragen in Jena 1921, jedoch nicht publiziert) sowie von Noyes und Wilson, *Astrophys. Journ.* **57**, 20, 1923; *Phys. Ber.* **4**, 900, 1923. Eine theoretische Diskussion der Gleichung (9) findet sich bei Fowler, *Phil. Mag.* **44**, 1, 1923, welcher darauf hinweist, daß man $p_1 = 2$ setzen muß. Vgl. dazu den nächsten Paragraph.

§ 2. Die statistischen Gewichte der verschiedenen stationären Zustände. Nach den Prinzipien der Quantentheorie¹⁾ hat man bei einem nicht-entarteten System von s Freiheitsgraden jedem stationären Zustand das Gewicht h^s zuzuschreiben. Bei einem durch die Energie

$$\varepsilon_\sigma = - \frac{2\pi^2 \mu e^4}{\sigma^2 \cdot h^2} \quad (10)$$

gekennzeichneten Anregungszustand des H-Atoms hat man abzuzählen, in wie viele Einzelzustände dieser übergeht, wenn man etwa durch eine geringe Änderung des Coulombschen Attraktionsgesetzes und durch ein schwaches Magnetfeld die Entartung aufhebt. Jeder Einzelzustand ist charakterisiert durch eine azimutale Quantenzahl σ_1 und eine äquatoriale σ_2 , welche der Bedingung $\sigma \geq \sigma_1 \geq \sigma_2 > 0$ genügen müssen. Es gibt nun $\frac{\sigma(\sigma+1)}{2}$ derartige Zahlenpaare σ_1, σ_2 . Da aber jede Bahn noch in zwei entgegengesetzten Richtungen durchlaufen werden kann, so wird

$$p_\sigma = \sigma(\sigma+1) \quad \text{und} \quad p_1 = 2. \quad (11)$$

Man hat also in (9) $p_1 = 2$ zu setzen und nicht $= 1$, wie es bei Eggert und Saha geschieht. Jedoch ist das allgemeine Resultat (11), wie ein Blick auf Gleichung (6) lehrt, nicht annehmbar.

Da nämlich $e^{-\frac{\varepsilon_\sigma}{kT}}$ mit wachsendem σ nach (10) sich der 1 nähert, so muß man fordern, daß $\sum_1^\infty p_\sigma$ konvergiert, daß also die p_σ mit wachsendem σ stärker als $1/\sigma$ gegen Null gehen. Andernfalls würde (6) stets vollständige Dissoziation liefern. Dieser zuerst von Herzfeld und neuerdings von Fowler betonten Schwierigkeit versuchen die genannten Autoren zu entgehen durch die Bemerkung, daß ja in einem Gas von endlicher Dichte die durch große Werte von σ gekennzeichneten Quantenbahnen wegen der wechselseitigen Störung sich gar nicht ausbilden könnten und daß man deshalb berechtigt sei, die p_σ von einem gewissen endlichen Grenzwert σ ab gleich Null zu setzen.

¹⁾ Vgl. insbesondere Bohr, Quantentheorie der Linienspektren, S. 107, Anm. (Braunschweig 1923), sowie die dort gegebene Kritik der von Herzfeld (l. c.) versuchten Gewichtsbestimmung und Fowler, l. c. Es verdient vielleicht hervorgehoben zu werden, daß — bis auf die anfechtbare Bestimmung von p_σ — Herzfeld der erste war, welcher eine chemische Konstante durch unmittelbare Betrachtung eines chemischen Gleichgewichts in der Gasphase theoretisch ermittelt hat.

Dieser Ausweg trifft im Prinzip das Richtige¹⁾ 2). Es erscheint höchst bemerkenswert, daß demnach die statistischen Gewichte Funktionen des spezifischen Volumens sind, wodurch ihr „a priori“-Charakter offenbar erheblich eingeschränkt wird.

Die zuletzt erwähnte Schwierigkeit ist durchaus nicht durch die Quantentheorie bedingt. Da sie erst bei sehr großen Quantenzahlen auftritt, bei denen wir eine nahe Übereinstimmung der statistischen Ergebnisse mit denen der klassischen Statistik anzutreffen gewohnt sind, so muß sie sich auch mit den Mitteln der letzteren allein erledigen lassen. Tatsächlich läßt sich mit Hilfe klassisch-statistischer Überlegungen [allein unter Heranziehung der Formel (10) für ε_σ] die Dissoziationsgleichung (5) ableiten mit dem für große σ nach (11) richtigen Wert (σ^2) für p_σ und mit gegen Null abfallendem p_σ für sehr große σ ³⁾.

Um in einfacher Weise mit den Mitteln der klassischen Gastheorie die Formel (5) zu gewinnen, denken wir uns die Z ruhenden H-Kerne gleichmäßig im Raum verteilt und jeden von einer kugelförmigen Hülle (Radius R , Volumen ω) umgeben, derart, daß diese Kugeln den ganzen Raum möglichst erfüllen. In jeder Hülle befinde sich außer dem zentralen Kern ein Elektron, welches allein der Anziehung des einen zugehörigen Kerns unterliege und beim Auftreffen auf die innere Wand der Hülle etwa elastisch reflektiert werde. Für thermische Wechselwirkung der Elektronen sei irgendwie gesorgt. Die Energie eines Elektrons sei

$$\varepsilon - \frac{e^2}{r} = -\eta \quad (12)$$

(ε = kinetische Energie, $-\frac{e^2}{r}$ = potentielle Energie in bezug auf den Kern.)

Die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron sich im Abstand r bis $r + dr$ vom Kern befindet und eine kinetische Energie ε bis $\varepsilon + d\varepsilon$ besitzt, ist nach Maxwell-Boltzmann:

$$W_{r,\varepsilon} dr d\varepsilon = A \cdot 4\pi r^2 dr e^{\frac{1}{kT} \left(\frac{e^2}{r} - \varepsilon \right)} \cdot \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \quad (13)$$

wo A eine Konstante ist.

¹⁾ Mit der Einschränkung, daß das scharfe Abschneiden der p_σ -Werte zu ersetzen ist durch einen kontinuierlichen Abfall etwa der Art, wie ihn die folgende Überlegung [Gleichung (18) des Textes] ergibt.

²⁾ Vgl. dazu auch Sommerfeld, Münch. Akad. 1917, S. 83 (insbesondere S. 102).

³⁾ Eine mit der Überlegung des Textes nahe verwandte Betrachtung findet sich bereits bei Herzfeld, l. c.

Für $r = 0$ würde $W_{r,\varepsilon}$ unendlich werden. Die unmittelbare Umgebung des Kerns müssen wir daher als dem klassischen Ansatz unzugänglich ausschließen.

Das Elektron befindet sich in dem betrachteten Augenblick auf einer Ellipse (Planet) oder Hyperbel (Komet), je nachdem, ob η in (12) positiv oder negativ ist. Wir vergleichen die Wahrscheinlichkeit W_k für irgend eine Kometenbahn (= freies Elektron) mit derjenigen eines „ $d\eta$ -Planeten“ ($W_{d\eta}$ für eine Planetenbahn zwischen η und $\eta + d\eta$).

Man findet W_k durch Integration von (13) über alle ε -Werte von $\frac{e^2}{r}$ bis ∞ und über r von 0 bis R . Für $W_{d\eta}$ ist nur nach r zu integrieren bis zu dem größten Kernabstand \bar{r} , welchen der η -Planet erreichen kann. Dieser Abstand ist

$$\left. \begin{aligned} \bar{r} &= \frac{e^2}{\eta} \quad \text{für } \eta > \frac{e^2}{R} \\ \bar{r} &= R \quad \text{für } \eta < \frac{e^2}{R} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Man erhält also

$$W_k = A \cdot \int_0^R 4\pi r^2 dr \int_{\varepsilon=\frac{e^2}{r}}^{\infty} \frac{1}{kT} \left(\frac{e^2}{r} - \varepsilon \right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (15a)$$

$$W_{d\eta} = A \cdot d\eta \cdot \int_{r=0}^{r=\bar{r}} 4\pi r^2 dr e^{\frac{-\eta}{kT}} \cdot \sqrt{\frac{e^2}{r} - \eta} \quad (15b)$$

Die Erstreckung der Integrals nach r bis $r = 0$ bietet hier keine Schwierigkeiten, da das Unendlichwerden von $W_{r,\varepsilon}$ in (13) nur durch Ellipsen mit unendlich großem η verursacht ist, die ja in 15a und b nicht vorkommen. Man überzeugt sich nun leicht, daß zu W_k , bei hinreichend großen Werten von R und T (die wir voraussetzen wollen), die unmittelbare Umgebung des Kerns keinen nennenswerten Beitrag liefert und daß man näherungsweise auf der rechten Seite $\frac{e^2}{r}$ in der Integralgrenze und im Exponenten $= 0$ setzen darf¹⁾. Tut man das, so wird

$$W_k = A \cdot \omega \cdot \frac{\pi^{1/2} \cdot (kT)^{3/2}}{2}.$$

¹⁾ Vgl. die bei Herzfeld (l. c.) durchgeführte Entwicklung nach steigenden Potenzen der Größe $\frac{e}{\sqrt{RkT}}$.

Für $W_{d\eta}$ erhält man im Falle $\eta > \frac{e^2}{R}$ durch die Substitution $r = x \cdot \frac{e^2}{\eta}$ und Benutzung von

$$\int_0^1 x^2 \sqrt{\frac{1}{x} - 1} dx = \frac{\pi}{16} \quad (16)$$

den Wert

$$W_{d\eta} = A \cdot \frac{\pi^2}{4} e^{\frac{\eta}{kT}} \cdot \frac{e^6}{\eta^{5/2}} \cdot d\eta,$$

also

$$\frac{W_{d\eta} \cdot \omega}{W_K} = \frac{C_{d\eta} \cdot \omega}{C_k} = \frac{\pi^{3/2}}{2} \cdot \frac{e^{\frac{\eta}{kT}}}{(kT)^{3/2}} \cdot \frac{e^6}{\eta^{5/2}} d\eta.$$

Beschränken wir uns weiterhin auf so hohe Temperaturen, daß die erdrückende Mehrzahl aller Elektronen auf Kometenbahnen laufen, so entfällt beinahe auf jedes Volumen ω ein freies Elektron, und es ist $C_k \cong \frac{1}{\omega}$, so daß also wird $\frac{C_{d\eta} \cdot \omega}{C_k} \cong \frac{C_{d\eta}}{C_k^2}$.

Wir setzen nun $-\eta = \varepsilon_\sigma =$ der Energie der Stufe σ und $d\eta = \varepsilon_{\sigma+1} - \varepsilon_\sigma \cong \frac{d\varepsilon_\sigma}{d\sigma}$, also

$$\eta = \frac{2\pi^2 m e^4}{\sigma^2 \cdot h^2} = \dot{Q}_\sigma; \quad d\eta = \frac{4\pi^2 m e^4}{\sigma^3 \cdot h^2}$$

und erhalten

$$\frac{C_k^2}{C_\sigma} = e^{-\frac{Q_\sigma}{kT}} \cdot (kT)^{3/2} \cdot \frac{(2\pi\mu)^{3/2}}{\sigma^2 h^3}, \quad (17)$$

in Übereinstimmung mit (5), wenn man nach (11) den für große σ zutreffenden Wert $p_\sigma \cong \sigma^2$ einsetzt. Nach (14) gilt (17) aber nur, solange

$$2a_\sigma = \frac{e^2}{\eta} = \sigma^2 \cdot \frac{h^2}{2\pi^2 m e^2} < R$$

ist, wo a_σ den Radius der Kreisbahn von der Energie ε_σ bedeutet. Dieser Radius darf also höchstens halb so groß sein wie derjenige der um den Kern gelegten Hülle R . Für größere σ — also kleinere η — ist das Integral (16) zu ersetzen durch

$$\int_0^{\frac{\eta \cdot R}{e^2}} x^2 \sqrt{\frac{1}{x} - 1},$$

womit also die durchaus klassisch durchgeführte Rechnung ergibt:

$$\left. \begin{aligned} p_{\sigma} &= \sigma^2 \quad \text{für} \quad 1 \ll \sigma^2 < R \cdot \frac{2\pi^2 m e^2}{h^2} \quad \text{und} \\ p_{\sigma} &= \sigma^2 \cdot \frac{R \cdot 2\pi^2 m e^2}{\sigma^2 \cdot h^2} \cdot \frac{16}{\pi} \int_0^{\frac{1}{\sigma}} x^2 \sqrt{\frac{1}{x} - 1} dx \quad \text{für} \quad \sigma^2 > R \cdot \frac{2\pi^2 m e^2}{h^2}. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Geht man von dem benutzten künstlichen Modell der durch die Hüllen ω isolierten Kerne zum wirklichen Gas über, so wird man qualitativ für (18) immer noch Gültigkeit erwarten dürfen, wenn man unter $2R$ den mittleren Abstand zweier Atome versteht. In diesem Sinne bildet (18) die unbedingt nötige Ergänzung zu (11) für sehr große σ . Der Anschluß von (18) an (11) wird übrigens nur dann erzielt, wenn man bei der Ableitung von (11) mit Bohr die beiden entgegengesetzten Umlaufsrichtungen berücksichtigt, was ja für das Ergebnis $p_1 = 2$ entscheidend war!

$p_1 = 2$ wird man außer beim H-Atom auch bei denjenigen höheren Atomen erwarten, bei denen das am leichtesten zu entfernende Elektron auf einer s -Bahn (azimutale Quantenzahl 1, n_1 -Bahn der Bohrschen Bezeichnung) läuft.

II. Betrachtung der Elementarprozesse.

§ 3. Die mit Emission und Absorption von Strahlung verbundenen Übergänge. Wird ein Elektron von der Quantenstufe ε_{σ} aus durch Absorption von Strahlung derart in Freiheit gesetzt, daß es nachher eine kinetische Energie ε besitzt, so ist die Frequenz ν des absorbierten Quantums $h\nu$ gegeben durch

$$h\nu = Q_{\sigma} + \varepsilon. \quad (19)$$

Das gleiche Quantum wird emittiert, wenn ein freies Elektron ε unter Emission von Strahlung auf der Quantenbahn ε_{σ} eingefangen wird. Bei der durch (5) gegebenen Gleichgewichtskonzentration C_{σ} der σ -Atome und C_e der freien Elektronen und der freien Kerne müssen beide Vorgänge gleich häufig sein. Da nach dem Maxwell'schen Verteilungssatz eine endliche Anzahl von freien Elektronen pro Kubikzentimeter nur in einem endlichen Energieintervall $d\varepsilon$ liegt, nämlich die Zahl

$$C(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2C_e}{\pi^{1/2}(kT)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \quad (20)$$

so müssen wir die Übergänge $\varepsilon_{\sigma} \rightleftharpoons \varepsilon$ bis $\varepsilon + d\varepsilon$ ins Auge fassen. Hinsichtlich dieser Übergänge machen wir die folgenden Annahmen,

welche völlig parallel gehen mit denen, die Einstein¹⁾ in seiner berühmten Ableitung der Planckschen Strahlungsformel benutzte:

I. Die Zahl der durch Absorption von Strahlung der Frequenz ν bis $\nu + d\nu$ pro Sekunde und Kubikzentimeter bewirkten Übergänge $\varepsilon_\sigma \rightarrow \varepsilon$ bis $\varepsilon + d\varepsilon$ ist proportional der Energiedichte der schwarzen Strahlung in dem in Frage kommenden Intervall $d\nu = \frac{d\varepsilon}{h}$, also nach Planck proportional mit

$$\varrho(\nu) \cdot \frac{d\varepsilon}{h} = \frac{8\pi h}{c^3} \cdot \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \cdot \frac{d\varepsilon}{h}. \quad (21)$$

Außerdem sei sie proportional der Konzentration C_σ der σ -Atome, sowie einer Größe $L_\sigma(\varepsilon)$, welche nur noch von ε_σ und ε abhängen kann. Wir haben also für die Anzahl $Z_a(\sigma, \varepsilon, d\varepsilon)$ der pro Sekunde und Kubikzentimeter absorbierten Elemente

$$Z_a(\sigma, \varepsilon, d\varepsilon) = C_\sigma L_\sigma(\varepsilon) \cdot \frac{8\pi h}{c^3} \cdot \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \cdot \frac{d\varepsilon}{h}.$$

II. Die Zahl $Z_c(\sigma, \varepsilon, d\varepsilon)$ der mit Strahlungsemission verbundenen Vorgänge ε bis $\varepsilon + d\varepsilon \rightarrow \varepsilon_\sigma$ wird proportional sein der durch (20) gegebenen Konzentration der „ $d\varepsilon$ “ Elektronen, sowie derjenigen C_e der Kerne. Ferner muß man für die Bindungsvorgänge — genau wie im analogen Fall der Einsteinschen Überlegung — zwei Arten von Wahrscheinlichkeit unterscheiden: Erstens solche Bindungsprozesse, welche unabhängig von der Strahlung allein durch die gegenseitige Lage und Geschwindigkeit von Kern und Elektron bestimmt sind und deren Zahl durch $K_\sigma(\varepsilon) \cdot C_e \cdot C(\varepsilon) d\varepsilon$ gegeben sei. Zweitens aber solche, welche durch die Anwesenheit der Strahlung $\varrho(\nu)$ „erzwungen“ werden (negative Einstrahlung Einsteins). Ihre Zahl sei $J_\sigma(\varepsilon) \cdot \frac{\varrho(\nu)}{h} \cdot C_e \cdot C(\varepsilon) d\varepsilon$. Somit wird im ganzen

$$Z_c(\sigma, \varepsilon, d\varepsilon) = \left(K_\sigma(\varepsilon) + J_\sigma(\varepsilon) \cdot \frac{\varrho}{h} \right) \cdot \frac{2 C_e^2}{\pi^{1/2} (kT)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon.$$

Durch Gleichsetzen von Z_a und Z_c erhält man

$$L_\sigma(\varepsilon) \cdot \frac{\varrho}{h} = \left(K_\sigma(\varepsilon) + J_\sigma(\varepsilon) \frac{\varrho}{h} \right) \cdot \frac{2 \sqrt{\varepsilon}}{\pi^{1/2} \cdot (kT)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{C_e^2}{C_\sigma}.$$

¹⁾ Einstein, Phys. ZS. 18, 121, 1917 und Verh. d. D. Phys. Ges. 18, 318, 1916.

Setzt man hier für $\frac{C_\varepsilon^2}{C_\sigma}$ den Wert (5) ein und bezeichnet zur vorübergehenden Abkürzung

$$\frac{2 \cdot \sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{(2\pi\mu)^{3/2}}{p_\sigma h^3} = B,$$

so erhält man leicht

$$\frac{\varrho}{h} \left[L_\sigma(\varepsilon) - B \cdot J_\sigma(\varepsilon) \cdot e^{-\frac{\varepsilon + Q_\sigma}{kT}} \right] = B \cdot K_\sigma(\varepsilon) \cdot e^{-\frac{\varepsilon + Q_\sigma}{kT}}.$$

Wie bei Einstein folgt allein aus der Tatsache, daß ϱ mit T zugleich unendlich wird:

$$B \cdot J_\sigma(\varepsilon) = L_\sigma(\varepsilon).$$

Dann folgt aber weiter

$$\frac{K_\sigma(\varepsilon)}{L_\sigma(\varepsilon)} = \frac{\varrho}{h} \cdot \frac{e^{\frac{\varepsilon + Q_\sigma}{kT}} - 1}{B},$$

also mit dem Planckschen Wert für ϱ und den oben notierten Werten von $\varepsilon + Q_\sigma$ und B :

$$\frac{K_\sigma(\varepsilon)}{L_\sigma(\varepsilon)} = \frac{(\varepsilon + Q_\sigma)^3}{\sqrt{\varepsilon}} \cdot \frac{\sqrt{2} p_\sigma}{c^3 \mu^{3/2}}. \quad (22)$$

Beschränken wir uns für eine kurze Diskussion dieses Resultates auf die unterste Quantenstufe: $\sigma = 1$, $p_\sigma = 2$, $Q_\sigma = Q_1 =$ Ionisierungsarbeit des unerregten Atoms, so stellt die Gleichung

$$\frac{K_1(\varepsilon)}{L_1(\varepsilon)} = \frac{(\varepsilon + Q_1)^3}{\sqrt{\varepsilon}} \cdot \frac{2 \cdot \sqrt{2}}{c^3 \mu^{3/2}} \quad (23)$$

eine thermodynamische notwendige Beziehung her zwischen der Wahrscheinlichkeit der Absorption eines Elektrons der kinetischen Energie ε durch einen Kern einerseits [$K_1(\varepsilon)$] und dem Absorptionskoeffizienten des Atoms für Licht der Frequenz $h\nu = \varepsilon + Q_1$ aus dem Bereich der an die Hauptserie anschließenden kurzwelligen (kontinuierlichen) Absorptionsbande andererseits. Als eine ganz rohe qualitative Bestätigung mag zunächst daran erinnert werden, daß für sehr große ε beide Größen erfahrungsgemäß verschwinden: „Weit jenseits der Seriengrenze sind die Gase wieder völlig durchsichtig.“ „Sehr schnell bewegte Kerne (H-Kerne in Kanalstrahlen und α -Teilchen) vermögen keine Elektronen einzufangen.“

Will man den quantitativen Charakter von (23) mehr hervortreten lassen, so führt man zweckmäßig an Stelle von $L_1(\varepsilon)$ das optische Absorptionsvermögen α , und an Stelle von $K_1(\varepsilon)$ den „elektronen-

absorbierenden Querschnitt¹⁾ $q_1(\varepsilon)$ der Kerne ein. Laut Definition von $L_1(\varepsilon)$ ist die von einem Kubikzentimeter pro Sekunde aus dem Bereich $d\nu$ absorbierte Strahlungsenergie $C_1 \cdot L_1(\varepsilon) \cdot \varrho(\nu) \cdot h\nu \cdot d\nu$. Andererseits ist α_ν dadurch definiert, daß ein (unpolarisierter) Strahl der Intensität K_ν auf der kleinen Strecke s um den Betrag $\alpha_\nu \cdot s \cdot K_\nu$ geschwächt wird. Wenn K_ν nach allen Richtungen des Raumes gleich ist, so ergibt sich leicht an Hand einer bekannten Überlegung¹⁾ für die von einem Kubikzentimeter pro Sekunde absorbierte Energie aus dem Bereich $d\nu$ der Wert $4\pi K_\nu \alpha_\nu d\nu$. Unter Heranziehung der Gleichung¹⁾

$$\varrho(\nu) = \frac{4\pi K_\nu}{c}$$

erhalten wir somit für den atomaren Absorptionskoeffizienten

$$\alpha'_\nu = \frac{\alpha_\nu}{C_1} = \frac{L_1(\varepsilon) \cdot h\nu}{c} \quad \text{oder} \quad L_1(\varepsilon) = \alpha'_\nu \cdot \frac{c}{h\nu}. \quad (24)$$

Die Beziehung zwischen $K_1(\varepsilon)$ und dem absorbierenden Querschnitt $q_1(\varepsilon)$ stellen wir in folgender Weise her: Laut Definition von $K_1(\varepsilon)$ ist die Anzahl der pro Sekunde und Kubikzentimeter auf der ersten Quantenbahn eingefangenen „ $d\varepsilon$ “-Elektronen

$$K_1(\varepsilon) \cdot C_e \cdot C(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (25)$$

wo C_e die Zahl der ruhend gedachten freien Kerne und $C(\varepsilon) d\varepsilon$ diejenige der „ $d\varepsilon$ “-Elektronen pro Kubikzentimeter bedeuten. Wir berechnen nun andererseits die Zahl der pro Kubikzentimeter und Sekunde erfolgenden Vorübergänge $< b, db, \varepsilon, d\varepsilon >$, d. h. wie oft es vorkommt, daß ein „ $d\varepsilon$ “-Elektron die durch einen Kern senkrecht zur Bewegungsrichtung des Elektrons konstruierte Ebene in einem zwischen b und $b + db$ liegenden Abstand vom Kern durchsetzt. Man findet für diese Zahl durch eine einfache gastheoretische Überlegung

$$< b, db, \varepsilon, d\varepsilon > = C_e \cdot C(\varepsilon) d\varepsilon 2\pi b db \cdot \sqrt{\frac{2\varepsilon}{\mu}}$$

und durch Integration zwischen irgend zwei Werten b_1 und b_0 für die Zahl der durch den von b_0 und b_1 begrenzten ringförmigen Querschnitt q hindurch erfolgenden Vorübergänge

$$< q, \varepsilon, d\varepsilon > = C_e \cdot C(\varepsilon) d\varepsilon \cdot q \cdot \sqrt{\frac{2\varepsilon}{\mu}}. \quad (26)$$

¹⁾ Vgl. die verwandte Betrachtung bei Planck, Wärmestrahlung, 4. Aufl., S 21/23. Das K_ν des Textes entspricht dem $\mathfrak{K}_\nu + \mathfrak{K}'_\nu$ bei Planck.

Als „elektronenabsorbierenden“ Querschnitt $q_1(\varepsilon)$ der Kerne definieren wir nun denjenigen Wert von q , welcher sich durch Gleichsetzen von (25) und (26) ergibt. Also

$$K_1(\varepsilon) = q_1(\varepsilon) \cdot \sqrt{\frac{2\varepsilon}{\mu}}. \quad (27)$$

Mit (24) und (27) liefert nunmehr unsere Gleichung (23):

$$\frac{q_1(\varepsilon)}{\alpha'_1(\nu)} = \frac{(\varepsilon + Q_1)^2}{\varepsilon} \cdot \frac{2}{\mu c^2}; \quad h\nu = \varepsilon + Q_1. \quad (28)$$

Die Größe $q(\varepsilon)$ wurde von Rüchardt¹⁾ an Kanalstrahlen in Atmosphären von H_2O_2 und N_2 gemessen. Dürfte man annehmen, daß dabei die erdrückende Mehrzahl der Elektronen in der untersten Quantenstufe gebunden wurde, und vernachlässigt man²⁾ den Umstand, daß die eingefangenen Elektronen nicht frei waren, sondern vorher einem Molekülverband angehörten, so würde man die Größe von $q_1(\varepsilon)$ unmittelbar aus der Rüchardtschen Arbeit übernehmen können, wo angegeben wird, daß

$$q_1(\varepsilon) = \pi \left(\frac{e^4}{\varepsilon^2} - a_1^2 \right)$$

ist, wo

$$a_1 = -\frac{e^2}{2\varepsilon_1} = -\frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$$

der Radius des ersten Bohrschen Kreises ist und $-\varepsilon_1 = +Q_1 = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2}$ die zugehörige Ionisierungsarbeit.

Also wird

$$q_1(\varepsilon) = \pi \cdot \frac{e^4}{\varepsilon^2} \left[1 - \left(\frac{\varepsilon}{2Q_1} \right)^2 \right]. \quad (29)$$

Der atomare Absorptionskoeffizient des einatomigen Wasserstoffs jenseits der Grenze der Lymanserie wird also

$$\alpha'_1(\nu) = q_1(\varepsilon) \cdot \frac{\varepsilon}{(\varepsilon + Q_1)^2} \cdot \frac{\mu c^2}{2}.$$

Führen wir auch rechts die Frequenz $h\nu = \varepsilon + Q_1$ ein und außerdem die Grenzfrequenz der Lymanserie $h\nu_1 = Q_1$ (ν_1 ist hier gerade die Rydbergfrequenz), so wird

$$\alpha'_1(\nu) = \frac{\mu c^2}{2} \cdot \frac{\pi e^4}{h^3} \cdot \frac{1}{(\nu - \nu_1) \cdot \nu^2} \cdot \left(1 - \frac{(\nu - \nu_1)^2}{4\nu_1^2} \right). \quad (30)$$

¹⁾ Rüchardt, Ann. d. Phys. **71**, 377, 1923 und ZS. f. Phys. **15**, 164, 1923.

²⁾ Wozu auch Wentzel ZS. f. Phys. **15**, 172, 1923 geneigt ist. Über die Berechtigung dieser Annahmen möchte ich ein Urteil nicht fällen. Sie wurden nur eingeführt, um die praktische Bedeutung der Gl. (33) zu illustrieren.

Für dieses Gesetz ist natürlich Gültigkeit nur zu erwarten in demjenigen Bereich, für welchen die Rüchardtsche Formel (29) experimentell geprüft werden konnte. Die wirkliche Messung des Absorptionsvermögens von H-Gas in dem hier interessierenden Gebiet dürfte kaum im Bereich der experimentellen Möglichkeit liegen. Dagegen sind die entsprechenden Messungen bei K- und Na-Dampf neuerdings von Harrison¹⁾ in Angriff genommen, welcher die Publikation quantitativer Resultate in Aussicht gestellt hat. Wenn es gelänge, aus Kanalstrahlversuchen mit Na- und K-Kanalstrahlen wirklich den absorbierenden Querschnitt $q_1(\varepsilon)$ zu ermitteln, so wäre dadurch eine willkommene Möglichkeit zur Prüfung der vorgetragenen Theorie möglich.

§ 4. Die strahlungslose Emission und Absorption von Elektronen²⁾. Wir betrachten den folgenden Elementarprozeß

$$Q_{\sigma}, \varepsilon \rightarrow \varepsilon - Q_{\sigma} - \delta, \delta \quad (31)$$

und seine Umkehrung

$$Q_{\sigma}, \varepsilon \leftarrow \varepsilon - Q_{\sigma} - \delta, \delta. \quad (32)$$

Das Symbol (31) soll einen Prozeß andeuten, bei dem ein Elektron aus der Quantenbahn σ durch den Anprall eines freien Elektrons der kinetischen Energie ε derart in Freiheit gesetzt wird, daß es entweder selbst nach dem Anprall die kinetische Energie δ besitzt, während das stoßende Elektron nachher nur noch die Energie $\varepsilon - Q_{\sigma} - \delta$ hat, oder aber selbst die kinetische Energie $\varepsilon - Q_{\sigma} - \delta$ erhält und dem stoßenden die Energie δ verbleibt. Umgekehrt bedeutet das Symbol (32) einen Vorgang, bei dem ein Elektron der kinetischen Energie $\varepsilon - Q_{\sigma} - \delta$ und ein zweites der kinetischen Energie δ derart mit einem freien Kern in Wechselwirkung treten, daß nachher eines von ihnen auf der Quantenbahn σ gebunden ist, während das andere unter Aufnahme der dabei frei werdenden Energie mit ε weiterfliegt.

Wir bezeichnen mit $M_{\sigma}(\varepsilon', \varepsilon'') \delta \varepsilon''$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei Einheitskonzentration von Atomen σ und Elektronen ε' pro Sekunde und Kubikzentimeter ein Ionisierungsstoß derart erfolgt, daß nachher das σ -Elektron eine zwischen ε'' und $\varepsilon'' + d\varepsilon''$ liegende kinetische Energie besitzt und entsprechend das stoßende $\varepsilon' - Q_{\sigma} - \varepsilon''$ bis $\varepsilon' - Q_{\sigma} - (\varepsilon'' + d\varepsilon'')$.

¹⁾ Harrison, Proc. Nat. Ac. 8, 260, 1922. (Phys. Ber. 4, 100, 1923.)

²⁾ Die Analogie, welche zwischen unserem § 3 und der zitierten Arbeit von Einstein zu konstatieren war, besteht natürlich auch zwischen den Betrachtungen dieses Paragraphen und der bekannten Arbeit von Klein und Rosseland, ZS. f. Phys. 4, 46, 1921 (vgl. auch Franck, ebenda 9, 259, 1922).

Entsprechend bedeute $N_\sigma(\varepsilon', \varepsilon'')$ die Wahrscheinlichkeit, daß bei Einheitskonzentration von freien Kernen, Elektronen ε' und Elektronen ε'' pro Sekunde und Kubikzentimeter ein Prozeß derart erfolgt, daß das Elektron ε' in eine σ -Bahn gebunden wird und das Elektron ε'' mit der kinetischen Energie $\varepsilon' + \varepsilon'' - Q_\sigma$ weiterfliegt.

Bezeichnen wir wie bisher mit C_σ die Konzentration der σ -Atome und C_e die übereinstimmende Konzentration von freien Kernen und freien Elektronen, ferner mit

$$C(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2 C_e}{\pi^{1/2} (kT)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (33)$$

die Konzentration der zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ liegenden freien Elektronen, so können wir nunmehr die Bedingung für das Gleichgewicht hinsichtlich der Vorgänge (31) und (32) hinschreiben. Es lautet

$$C_\sigma \cdot C(\varepsilon) d\varepsilon \cdot [M_\sigma(\varepsilon, \delta) + M_\sigma(\varepsilon, \varepsilon - Q_\sigma - \delta)] d\delta = C(\varepsilon - Q_\sigma - \delta) d\varepsilon \cdot C(\delta) d\delta \cdot C_e [N_\sigma(\varepsilon - Q_\sigma - \delta, \delta) + N_\sigma(\delta, \varepsilon - Q_\sigma - \delta)].$$

Setzt man hier nach der Maxwell'schen Verteilungsformel (33) die Werte für $C(\varepsilon)$, $C(\varepsilon - Q_\sigma - \delta)$, $C(\delta)$ ein und für das alsdann auftretende Verhältnis $\frac{C_e^2}{C_\sigma}$ den durch (5) gegebenen Gleichgewichtswert,

so hebt sich — wie es sein muß — die Temperatur vollkommen aus der Gleichung heraus und es bleibt

$$\left. \begin{aligned} & \frac{N_\sigma(\varepsilon - Q_\sigma - \delta, \delta) + N_\sigma(\delta, \varepsilon - Q_\sigma - \delta)}{M_\sigma(\varepsilon, \delta) + M_\sigma(\varepsilon, \varepsilon - Q_\sigma - \delta)} \\ &= \frac{\pi^{1/2}}{2} \cdot \frac{p_\sigma h^3}{(2\pi\mu)^{3/2}} \cdot \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{(\varepsilon - Q_\sigma - \delta) \cdot \delta}} \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Es ist klar, daß die hier eingeführte Funktion M durch Ausbeutemessungen bei der Stoßionisation nach Franck-Hertz prinzipiell einer quantitativen Bestimmung zugänglich ist. Ich übersehe das vorliegende Versuchsmaterial zu wenig, um beurteilen zu können, ob sich darauf schon quantitative Schlüsse auf die Größe M und damit vermöge (34) auf N ziehen lassen. Eine derartige Bestimmung von N würde natürlich interessante Einblicke in den Verlauf der hier erörterten Elementarprozesse gestatten. Z. B. würde sie vielleicht zusammen mit der Größe K von § 3 die Beantwortung der folgenden wichtigen Frage gestatten: Wovon hängt es ab, ob die bei einem Bindungsprozeß $\varepsilon \rightarrow Q_\sigma$ frei werdende Energie $\varepsilon + Q_\sigma$ an ein benachbartes Elektron oder an die Hohlraumstrahlung übertragen wird?

Man sieht, daß die Behandlung der in diesem Paragraphen betrachteten strahlungslosen Quantensprünge wegen der Beteiligung von

zwei Elektronen bereits wesentlich komplizierter wird als die der entsprechenden Prozesse des § 3, bei denen eine isolierte Untersuchung der möglichen Elementarphänomene wesentlich aussichtsreicher erschien.

§ 5. Schlußbemerkungen. Interessante Ausblicke für eine Vertiefung der obigen Überlegungen ergeben sich, wenn man die in § 1 bis 4 durchweg gemachte Annahme der absolut ruhenden Kerne fallen läßt; d. h. wenn man den Kernen die endliche Masse m und demnach den Atomen die Masse $m + \mu$ zuschreibt. Chemisch gesprochen hat das zur Folge, daß in unserer Gleichung (9) auf der rechten Seite als weiterer Summand die Differenz der chemischen Konstanten

$$\ln \frac{(2\pi m)^{3/2} \cdot k^{5/2}}{h^3} - \ln \frac{[2\pi(m + \mu)]^{3/2} \cdot k^{5/2}}{h^3} = \ln \left(\frac{m}{m + \mu} \right)^{3/2}$$

auftritt¹⁾. Zu dem gleichen Resultat führt natürlich auch die in § 1 durchgeführte statistische Betrachtung, wenn man der translatorischen Bewegung der Kerne und Atome gebührend Rechnung trägt. Die durch (5) gegebene Gleichgewichtskonzentration ändert sich dann in

dem Sinne, daß darin μ durch $\mu \cdot \frac{m}{m + \mu} = \frac{\mu}{1 + \beta}$ zu ersetzen ist,

wenn wir mit β das Massenverhältnis μ/m bezeichnen. Im gleichen Maße verringert sich Q_σ (wegen der Mitbewegung des Kernes). Man kann also (5) auffassen als das konstante Glied einer nach steigenden Potenzen von β entwickelten Reihe. Wir stellen uns nun vor, das durch (5) gegebene Gleichgewicht hätte sich — bei unendlich schweren Kernen, $\beta = 0$, — eingestellt und wir hätten eine vollständige Kenntnis von den für dieses Gleichgewicht verantwortlichen Elementarprozessen. Nunmehr denken wir uns die Massen der Kerne auf einen endlichen Betrag erniedrigt; β erhält einen von Null verschiedenen, wenn auch sehr kleinen Wert. Wir wissen dann aus der Statistik ganz genau, in welcher Weise sich dadurch das Gleichgewicht (5) verschiebt. Damit wissen wir aber auch, in welcher Weise das Verhältnis $\frac{K_\sigma}{L_\sigma}$ in Gleichung (22) sich durch die langsame Bewegung der

Kerne und Atome ändern muß. Allerdings wird diese für das Gleichgewicht der schwarzen Strahlung notwendige Beziehung insofern etwas komplizierter, als jetzt die einfache Beziehung (19) zwischen ν und ε

¹⁾ Für alle praktischen Anwendungen der Dissoziationsgleichung ist diese Korrektur natürlich absolut belanglos, im Gegensatz zu ihrem Analogon in der Spektroskopie, mit dessen Hilfe Bohr die richtige Zuordnung der Pickering-Serie gelang.

nicht mehr gilt, vielmehr ε hier zu ersetzen ist durch die Differenz der translatorischen kinetischen Energie von Kern + Elektron vor und nach der Vereinigung ¹⁾. Man muß von den Funktionen K_σ und L_σ fordern, daß sie diese durch die Beweglichkeit der Kerne statistisch geforderte Verschiebung des Ausdruckes (22) sozusagen automatisch liefern. Es muß offenbar möglich sein, auf diesem immer noch rein thermodynamischen Wege in der theoretischen Bestimmung von K (und L) noch einen wesentlichen Schritt weiterzukommen. Natürlich verlangen die jetzt erfolgenden Zusammenstöße von Atomen und Kernen untereinander als neue Elementarprozesse ebenfalls Berücksichtigung neben den in § 3 und 4 behandelten. Man sieht aber leicht, daß das Strahlungsgleichgewicht auch jetzt noch ein Gleichgewicht zwischen den durch die Funktionen K_σ und L_σ angedeuteten Übergängen allein erfordert.

Zusammenfassend wird man sagen können, daß begründete Aussicht besteht, in den wahren Mechanismus der thermischen Ionisierung einatomiger und einwertiger Gase tiefer einzudringen, als es zurzeit bei irgend einer anderen chemischen Reaktion möglich ist. Das wird ermöglicht dadurch, daß die Masse des einen Reaktionsteilnehmers (des Elektrons) verschwindend klein ist gegen die der übrigen sowie dadurch, daß eine Reihe der das thermische Gleichgewicht erzeugenden Elementarprozesse durch Messungen des Absorptionsvermögens, des elektronenabsorbierenden Querschnitts sowie der Ausbeute bei Stoßionisationsversuchen einer gesonderten quantitativen Bestimmung zugänglich sind.

¹⁾ Entsprechend ist dann $K_\sigma(\varepsilon)$ zu ersetzen durch eine Summation über alle möglichen Paare von Kernen und Elektronen, bei denen jene Differenz einen bestimmten Wert hat.

Eine Anwendung der Adiabatenhypothese auf das Orthoheliummodell.

Von **Otto Halpern** in Wien.

(Eingegangen am 13. August 1923.)

Das Problem des Heliummodells steht hauptsächlich aus zwei Ursachen im Vordergrund des quantentheoretischen Interesses: Einerseits ist He nächst dem Wasserstoffatom das einfachste Atom, andererseits haben die Existenz von Spektralserien, der Ortho- und Parheliumserien, die miteinander keine Kombinationen liefern, sowie die Feststellung metastabiler Zustände beim Orthohelium der theoretischen Forschung gewichtige Anhaltspunkte und Aufgaben geliefert. Bekanntlich rühren die ersten Versuche zur Bewältigung des Problems von Landé her, dessen Einteilung von allen späteren Autoren akzeptiert wurde. Er schreibt das Orthoheliumspektrum einem komplizierten Elektronensystem, das Parheliumspektrum einem Elektronensystem mit gekreuzten Bahnebenen zu. Der Normalzustand des Heliums gehört dabei dem Parheliumtypus an. Die Landéschen Überlegungen wurden im weiteren Verlaufe von Bohr¹⁾, Kramers²⁾ und van Vleck³⁾ aufgenommen und weitergeführt. Dabei stellte sich heraus, daß die Berechnung des Energiewertes des Parheliummodells im Normalzustand mit der Erfahrung nicht im Einklang steht. Diesem Umstande hat Bohr⁴⁾ dadurch Rechnung zu tragen gesucht, daß er die Gültigkeit der Mechanik auch für die stationären Zustände von Quantensystemen im allgemeinen aufgab und auf jene Fälle beschränkte, wo das Wechselspiel der Elektronen durch einen adiabatischen Prozeß hergestellt werden kann oder infolge großen Unterschiedes der auftretenden Perioden in Analogie gesetzt werden kann mit einer adiabatischen Beeinflussung verschiedener Atome.

Was nun den Fall des Orthoheliums betrifft, so sind über ihn noch keinerlei Rechnungen publiziert, und ich verdanke die Kenntnis der Bohrschen Vorstellung über das Orthohelium lediglich mündlichen Mitteilungen der Herren Rubinowicz und Pauli, für die ich den genannten Herren sehr verpflichtet bin. Die weiter unten gegebenen Rechnungen zur Quantelung des Orthoheliums sind nichts anderes als die mathematische Formulierung der Mitteilungen der

¹⁾ Drei Aufsätze über Spektren und Atombau, S. 63 u. 64, S. 101 u. f.

²⁾ ZS. f. Phys. **13**, 312, 1923.

³⁾ Phil. Mag. **44**, 842, 1922.

⁴⁾ ZS. f. Phys. **13**, 134, 135, 1923.

beiden Herren¹⁾. Es stellt sich nun heraus, daß die Berechnung der Energie, wie sie weiter unten gegeben wird, zu falschen Werten für die Terme des Orthoheliumspektrums führt, und dies trotz des Umstandes, daß, wie wir unten zeigen werden, das Orthoheliumatom durch einen adiabatischen Prozeß hergestellt werden kann. Es müßte also auch die eingeschränkte Gültigkeitsannahme über die mechanischen Gleichungen fallen gelassen werden. Demgegenüber möchten wir auf einen anderen Ausweg zur Lösung dieser Schwierigkeiten hinweisen, indem wir nämlich zeigen, daß das Orthoheliummodell durch einen adiabatischen Prozeß in einen Zustand überführt werden kann, der, wie aus der Theorie des Starkeffektes des Wasserstoffatoms bekannt ist, verboten ist und auch nicht beobachtet wurde. Wir wollen nämlich zeigen, daß wir adiabatisch reversibel das innere Elektron dem Kern beliebig nähern können.

Die Berechnung der quantentheoretisch möglichen Zustände des Orthoheliums gestaltet sich folgendermaßen: Die Hamiltonsche Funktion des Systems lautet bekanntlich:

$$H = \frac{1}{2m} \left(p_{r_1}^2 + \frac{1}{r_1^2} p_{\varphi_1}^2 \right) + \frac{1}{2m} \left(p_{r_2}^2 + \frac{1}{r_2^2} p_{\varphi_2}^2 \right) - \frac{eE}{r_1} - \frac{eE}{r_2} + \frac{e^2}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)}} \quad (1)$$

$$E = 2e,$$

wobei sich der Index 1 auf das innere, der Index 2 auf das äußere Elektron beziehen möge. Wir drücken nun die Koordinaten und Impulse des inneren Elektrons durch die Delaunayschen Variablen aus, wodurch die Hamiltonsche Funktion übergeht in

$$H - H_0 = W = \frac{1}{2m} \left(p_{r_2}^2 + \frac{1}{r_2^2} p_{\varphi_2}^2 \right) - \frac{eE}{r_2} + \frac{e^2}{\sqrt{r_2^2 + r_1^2(J, L, w) - 2r_2 r_1(J, L, w) \cos[\varphi_2 - \varphi_1(J, L, w, \lambda)]}} \quad (2)$$

Dabei bedeutet: $J = \sqrt{eEma}$, a = große Halbachse, w = mittlere Anomalie, L = Impulsmoment des Elektrons, λ = Länge des Perihels,

$$H_0 = -\frac{e^2 E^2 m}{2 J^2},$$

¹⁾ Nach Fertigstellung dieser Arbeit ist mir die Arbeit von Bohr im Kayserheft der Ann. d. Phys. (71, 228, 1923) zu Händen gekommen. In dieser findet sich eine (S. 271, 272) eingehende Beschreibung des Orthoheliummodells, welche mit den Mitteilungen der Herren Rubinowicz und Pauli vollkommen übereinstimmt. Weiter enthält diese Arbeit an dieser Stelle auch noch eine Mitteilung von Resultaten einer demnächst erscheinenden Untersuchung von Born und Heisenberg, auf die wir weiter unten zurückkommen.

H_0 bedeutet die Energiefunktion des inneren Elektrons bei Abwesenheit des äußeren. Entwickeln wir den Wurzelausdruck nach Potenzen von $\frac{r_1}{r_2}$ und brechen nach der zweiten Potenz ab, so erhalten wir:

$$W = \frac{1}{2m} \left(p_{r_2}^2 + \frac{1}{r_2^2} p_{\varphi_2}^2 \right) - \frac{eE}{r_2} + \frac{e^2}{r_2} - \frac{e^2 r_1 (J, L, w)}{r_2^2} \cos(\varphi_1 - \varphi_2). \quad (3)$$

Nun wollen wir lediglich den säkularen Teil der Störungsfunktion beibehalten mit Rücksicht darauf, daß die Umlauffrequenz des inneren Elektrons sehr groß ist gegen die des äußeren. Dann nimmt die Hamiltonsche Funktion W nach Mitteilung¹⁾ über die Größe w die folgende Gestalt an:

$$W = \frac{1}{2m} \left(p_{r_2}^2 + \frac{1}{r_2^2} p_{\varphi_2}^2 \right) - \frac{e(E-e)}{r_2} - \frac{3ae^2}{2r_2^2} \sqrt{1 - \frac{L^2}{J^2}} \cos(\varphi_2 - \lambda_2). \quad (4)$$

Um Separation der Variablen durchführen zu können, gehen wir mit Hilfe von $S = Q(p_\varphi + L) + \chi L$

$$\frac{\partial S}{\partial L} = \lambda, \quad \frac{\partial S}{\partial Q} = P \text{ usw.}$$

zu neuen Variablen über. W wird dann:

$$W = \frac{1}{2m} p_{r_2}^2 - \frac{e(E-e)}{r_2} + \frac{1}{r_2^2} \left[\frac{(P-p_\chi)^2}{2m} - \frac{3ae^2}{2} \sqrt{1 - \frac{p_\chi^2}{J^2}} \cos \chi \right]. \quad (5)$$

Darin bedeutet P = Gesamtimpuls des Systems, der gleich einem ganzzahligen Vielfachen von $\frac{h}{2\pi}$ zu setzen ist: $L = p_\chi$, χ = Winkel zwischen Perihel der inneren Ellipse und der momentanen Stellung des äußeren Elektrons. In dieser Gestalt ist Separation möglich, wir erhalten nämlich:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2m} (P-p_\chi)^2 - \frac{3ae^2}{2} \sqrt{1 - \frac{p_\chi^2}{J^2}} \cos \chi &= \alpha_2 \\ &= -\frac{r_2^2}{2m} p_{r_2}^2 + e(E-e)r_2 + r_2^2 W. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Die quantentheoretisch möglichen Zustände werden nun durch die folgenden beiden Bedingungen festgelegt:

$$\oint p_r dr = n_1 h, \quad (7_1)$$

$$\oint p_\chi d\chi = n_2 h, \quad (7_2)$$

$$(n_2 h \leq 2\pi J).$$

¹⁾ Vgl. etwa Charlier, Mech. d. Himmels I, S. 214 ff.

Da wir annehmen, daß sich das innere Elektron in der Grundbahn mit der Hauptquantenzahl 1 bewegt, kommt für den Wert des zweiten Integrals lediglich der Wert 0 oder h in Betracht. Der Wert h aber fällt weg; er würde nämlich zur Folge haben, daß $p_\chi = L = J$, und dieser Wert würde eine Singularität in den Bewegungsgleichungen liefern. Setzen wir nämlich in der Differentialgleichung

$$\frac{d\chi}{dt} = \frac{\partial W}{\partial p_\chi} = -\frac{P - p_\chi}{m r^2} + \frac{3 a e^2 p_\chi}{2 J \sqrt{J^2 - p_\chi^2}} \cos \chi \quad (8)$$

$$p_\chi = J,$$

so wird $\frac{d\chi}{dt}$ unendlich. Man sieht auch leicht durch Einführung anderer kanonischer Variablen ein, daß $p_\chi = L = J$ keine Lösung der Bewegungsgleichungen und somit auch keinen Quantenzustand darstellt. Also bleibt für (7₂) der Wert 0 übrig. Dies bedeutet, daß p_χ sein Vorzeichen nicht ändern kann¹⁾, daß sich der volle Umlauf auf einen Punkt zusammenzieht, d. h., daß χ und damit auch p_χ Konstante werden. Ihren Wert bestimmen wir aus den Bewegungsgleichungen. Es muß gelten:

$$\frac{\partial W}{\partial \chi} = 0 = \frac{3 a e^2}{2 r_2^2} \sqrt{1 - \frac{p_\chi^2}{J^2}} \sin \chi \quad (9)$$

$$\chi = 0, \pi.$$

$$\frac{\partial W}{\partial p_\chi} = 0, \quad p_\chi = \text{konst.} < J. \quad (10)$$

Im speziellen wollen wir nun lediglich jenen Fall betrachten, in dem das äußere Elektron einen Kreis beschreibt, wo also das radiale Quantenintegral gleich Null ist. Dann stellt sich der Bewegungstypus des Systems in der von uns gewählten Näherung folgendermaßen dar: das innere Elektron beschreibt eine Ellipse mit einer Exzentrizität $0 < \varepsilon < 1$, deren Perihel (Aphel) mit gleichförmiger Winkelgeschwindigkeit rotiert und dabei dauernd auf das mit derselben Winkelgeschwindigkeit rotierende äußere Elektron hinweist.

Zum Beweise unserer eingangs aufgestellten Behauptung, daß das Orthoheliummodell adiabatisch verboten ist, gehen wir folgendermaßen vor: Bekanntlich sind jene Quantenbahnen des Wasserstoffs unter Einfluß eines elektrischen Feldes²⁾, die in dessen Ebene liegen, verboten, weil bei ihnen das Elektron dem Kern beliebig nahe kommt. Das Ausfallen dieser Bahnen ist von Kramers³⁾ am vorliegenden

¹⁾ Ein Durchgang des Wertes von p_χ durch 0 würde einen Kernzusammenstoß bedeuten.

²⁾ Vgl. Bohr, Quantentheorie der Linienspektren, S. 106.

³⁾ Intensity of spectral-lines. Akademie Kopenhagen 1918, S. 341.

experimentellen Material über den Starkeffekt nachgewiesen worden. Denken wir uns senkrecht zur Bahnebene und somit auch zum elektrischen Felde ein Magnetfeld eingeschaltet, so geht die Bahn zwar nicht mehr durch den Kern, bleibt aber trotzdem adiabatisch verboten; denn wir können durch Einschalten eines entgegengesetzt gerichteten Magnetfeldes das erste Magnetfeld vollkommen kompensieren und somit den früheren Zustand des elektrischen Feldes wieder herstellen¹⁾. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß das Problem der gekreuzten Felder äquivalent ist dem eines rotierenden elektrischen Feldes, wie man sich durch Übergang zu einem rotierenden Koordinatensystem sofort überzeugt.

Nun lautet in Delaunayschen Variablen ausgedrückt jener Teil der Störungsfunktion, der sich auf ein äußeres, rotierendes elektrisches Feld bezieht:

$$H_F = -\frac{3eF}{2}a\sqrt{1-\frac{L^2}{J^2}}\cos(\lambda - \omega t) \quad (11)$$

(ω = Tourenzahl),

und dieser ergibt sich als identisch mit dem Teil, der in unserer Hamiltonschen Funktion (4) des Orthoheliums in der Wechselwirkung der beiden Elektronen sich auf das innere Elektron bezieht. Nun können wir aber hier nicht einfach durch Einschalten eines passenden Magnetfeldes die Rotation des elektrischen Feldes kompensieren und das innere Elektron dadurch dem Kern beliebig nahe bringen; denn das Einschalten eines Magnetfeldes würde im allgemeinen das Wechselspiel der Elektronen so verändern, daß die bisher gebrauchten Formeln unbrauchbar würden. Wir müssen also, um unseren Beweis durchzuführen, in der Weise vorgehen, daß wir vor allem den gegenseitigen Einfluß der Elektronen unter jede beliebige Grenze herunterdrücken, während dieses „Entkopplungsprozesses“ aber Bahnform und Geschwindigkeit der Elektronen dauernd konstant erhalten. Dies erreichen wir durch Einschaltung eines passend gewählten äußeren elektrischen Drehfeldes, welches an der Stelle des inneren Elektrons die Feldstärke F_1 , an der des äußeren F_2 haben möge, und gleichzeitig durch adiabatische Veränderung von Kern- und Elektronenladungen. Am übersichtlichsten werden die Verhältnisse, wenn wir das ganze System auf rechtwinklige Koordinaten beziehen, deren Achsen mit dem Perihel des inneren Elektrons mitrotieren. Das äußere Drehfeld hat in diesem Koordinatensystem eine feste Richtung, und zwar fällt es

¹⁾ Vergleiche über diesen Punkt die in der ZS. f. Phys. 18, 287, 1923 erschienene Arbeit des Verfassers über das Problem der gekreuzten Felder.

in die Achse, die wir vom Kern durch das Perihel des inneren Elektrons gegen das äußere ziehen. Wir lassen nun die Kernladung unendlich langsam wachsen, die Elektronenladungen unendlich langsam abnehmen und bewirken gleichzeitig durch das unendlich langsam anwachsende äußere Feld, daß die auf die einzelnen Elektronen wirkenden Kräfte in jedem Augenblick des Prozesses gleich sind mit denen, die im ungestörten Orthohelium auf sie wirken. Es verschieben sich nur die Anteile, welche von den Elektronen bzw. dem äußeren Feld herrühren. Während zu Beginn des Prozesses die äußere Feldstärke unendlich klein ist, ist am Ende des Entkopplungsprozesses die Wechselwirkung der Elektronen unter jenen Betrag gesunken. Dabei haben sich, um es nochmals hervorzuheben, während des ganzen Prozesses Bahnkurven und Geschwindigkeiten der Elektronen nicht geändert.

In Formeln lautet das Gesagte folgendermaßen: Es nimmt die Kernladung in demselben Verhältnisse zu, in dem die Ladung des inneren Elektrons abnimmt.

$$E e_1 = c_1. \quad (12)$$

Die Summe der Kräfte, welche der Kern und das äußere Elektron auf das innere ausübt, und welche infolge der Entkopplung dauernd abnehmen würde, wird konstant gehalten durch das äußere rotierende elektrische Feld.

$$\frac{\partial W(e_1 e_2 E)}{\partial p_x} + \frac{\partial H_F(F)}{\partial p_x} = c_2. \quad (13)$$

Ebenso die Summe der Kräfte, die Kern und inneres Elektron auf das äußere ausüben, durch das äußere elektrische Feld

$$-\frac{e_2(E - e_1)}{r_2^2} + \frac{3 a e_1 e_2}{r_2^3} \sqrt{1 - \frac{p_x^2}{J^2}} \cos \chi + e_2 F_2 = c_3. \quad (14)$$

Am Ende dieses Entkopplungsprozesses sind die beiden Elektronen voneinander völlig unabhängig geworden; durch Einschalten eines Magnetfeldes können wir jetzt, wie bereits oben angegeben, die Ellipse des inneren Elektrons in eine Pendelbahn durch den Kern degenerieren lassen. Damit ist der Beweis für unsere Behauptung erbracht.

Hervorgehoben muß bei dem ganzen Prozeß werden, daß wir uns nachträglich von den gemachten Vernachlässigungen bei der Integration befreien können. Diese waren, wie erinnerlich: Mittelung über die Bewegung des inneren Elektrons, Abbruch der Potenzreihenentwicklung nach dem zweiten Glied, Vernachlässigung der Relativitäts-

korrektur. Während wir bei dem Vergleich der Theorie mit der Erfahrung uns immer auf jene Bahnen beschränken, die Ausgangsbahnen für beobachtbare Spektrallinien sind und somit bei dem komplizierten Dreikörpersystem den Grad der Vernachlässigung kaum abschätzen können, sind wir hier von diesen äußeren Beschränkungen unabhängig. Wir können uns die Bahn des äußeren Elektrons so weit außen gewählt denken, wie wir wollen, und damit die Vernachlässigung unter jedes vorgegebene Maß herabdrücken, ohne daß unser Beweis hinfällig würde. Was die Relativitätskorrektur anbelangt, so ist ihr Einfluß im wesentlichen gleich dem einer Kraft, die mit der dritten Potenz der Entfernung vom Kern abnimmt und die wir uns durch eine entgegengesetzt gerichtete, dem Betrage nach gleich große Kraft kompensiert denken können¹⁾.

Wir möchten nur noch einige Bemerkungen über die Berechtigung der von uns gemachten Anwendung der Adiabatenhypothese sagen. Tatsächlich liegt in unserem Falle die Schwierigkeit vor, daß die allgemeine Lösung des Orthoheliumproblems unter Einwirkung eines elektrischen Drehfeldes nicht durch Wirkungs- und Winkelvariable darstellbar ist. Dieser Umstand kann aber, wie wir glauben, keinen Einwand gegen unsere Beweisführung liefern. Denn erstens ist es bei allen komplizierten Problemen, vor allem bei solchen mit mehr als einem Elektron unmöglich, die allgemeine Lösung durch Wirkungs- und Winkelvariable zu geben, das Orthohelium selbst ist nur eine partikuläre Lösung, obwohl doch auch hier die Gültigkeit der Adiabatenhypothese gefordert werden muß. Zweitens haben wir es hier nur mit einem ganz speziellen sicher quantelbaren Falle zu tun. Das Orthohelium besitzt vier Freiheitsgrade und (auch bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes) vier Grundperioden; dieser Periodizitätsgrad bleibt während des adiabatischen Prozesses erhalten, wodurch alle Bedingungen für die Anwendung der Adiabatenhypothese erfüllt zu sein scheinen.

Für den allgemeineren Fall, daß das äußere Elektron sich in einer Ellipse bewegt, haben wir keinen analogen Prozeß im Detail uns ausgedacht, da dieser einerseits recht kompliziert und andererseits mit Rücksicht auf das bereits erhaltene Resultat ohne besonderes physikalisches Interesse wäre. Wir möchten nur noch hervorheben, daß eine analoge Beweisführung wie beim Orthohelium im Falle eines jeden anderen komplanaren Atomsystems durchführbar ist²⁾, und daß

¹⁾ Vgl. Bohr. Qu. d. L. S. 107.

²⁾ Wir brauchen uns nur alle Elektronen bis auf zwei sehr weit draußen zu denken.

also unser Resultat auch für diese komplizierten Modelle Geltung besitzt.

Zusammenfassend möchten wir sagen: Der Bohrschen Ansicht, welche vor allem auf Grund der Kramerschen Rechnungen am Parahelium die Gültigkeit der Mechanik in Systemen mit mehreren Elektronen auf die Fälle adiabatischer Konstruktion beschränkte, stand als Widerspruch der völlige Mangel an Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Spektraltermen des Orthoheliums entgegen. Dieser Mangel wurde von uns darauf zurückgeführt, daß komplanare Elektronensysteme adiabatisch verboten und daher schon aus diesem Grunde abzulehnen sind ¹⁾.

¹⁾ In der bereits zitierten Bohrschen Arbeit im Kayserheft der Annalen findet sich auch die Mitteilung, daß Born und Heisenberg bei der Berechnung des Ortho- und Paraheliumspektrums keine Übereinstimmung mit der Erfahrung gefunden haben. Soweit dies das Orthohelium angeht, läßt es sich, wie wir gezeigt zu haben glauben, auch ohne Annahme über das Versagen der Mechanik aus der Adiabatenhypothese ableiten. Was das Parahelium anbelangt, so möchten wir das Erscheinen der ausführlichen Publikation abwarten.

Zur Quantentheorie des normalen Zeemaneffektes.

Von Otto Halpern in Wien.

(Eingegangen am 13. August 1923.)

I. Historische Übersicht. Die Quantentheorie des Zeemaneffektes liefert bekanntlich, soweit sie mechanisch-modellmäßig begründet ist, unter Hinzuziehung des Korrespondenzprinzips (Auswahlprinzips) das klassische Lorentztriplett. Dieses Resultat ist jedoch nur richtig, solange wir Terme quadratisch in der magnetischen Feldstärke vernachlässigen. Ziehen wir diese in Rechnung, so wird das Resultat gegenüber der klassischen Theorie wesentlich verändert. Auch in der klassischen Theorie haben bekanntlich¹⁾ die Terme quadratisch in der magnetischen Feldstärke einen gewissen Einfluß auf die Aufspaltung. Zwar verändern sie nicht den Abstand der beiden äußeren Triplettkomponenten voneinander, dieser bleibt immer gleich dem doppelten der linearen Aufspaltung, wohl aber bewirken sie, daß die beiden äußeren Komponenten asymmetrisch zur unverschobenen Mittellinie zu liegen kommen. Bei quantentheoretischer Behandlung wird sich jedoch herausstellen, daß sowohl die Mittellinie verschoben wird, als auch der Abstand der äußeren Komponenten eine Vergrößerung erfährt.

Dieser Einfluß der quadratischen Terme ist bereits kurz nach Aufstellung der Bohrschen Theorie bemerkt worden und zuerst in einer Arbeit von Herzfeld²⁾ aus dem Jahre 1914 zu berechnen gesucht worden. Qualitativ ergibt diese Arbeit das Resultat einer Violettverschiebung, besonders bei hohen Serienlinien, als eine quantitative Lösung des Problems kann sie bei dem damaligen unentwickelten Stande der Quantenmechanik nicht angesehen werden. In den beiden grundlegenden Arbeiten über den Zeemaneffekt des Wasserstoffatoms von Sommerfeld³⁾ und von Debye⁴⁾ wurde auf diesen Einfluß der quadratischen Glieder ausdrücklich hingewiesen.

¹⁾ Vgl. z. B. M. Abraham, Theorie der Elektrizität, II. (Der klassische Effekt ist unbeobachtbar.)

²⁾ Phys. ZS. **15**, 193, 1914.

³⁾ Ebenda **17**, 491, 1916.

⁴⁾ Ebenda **17**, 507, 1916.

Diese quadratischen Glieder haben aber auch zur Folge, daß die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung des Ausgangssystems nicht mehr separierbar ist, und machen also das Problem für den damaligen Stand der Quantenmechanik, die sich lediglich auf die Festlegung der stationären Zustände mit Hilfe der Separationsmethode beschränkte, unzugänglich. Besonders Debye hebt hervor, wie wichtig die Bedeutung der quadratischen Glieder für die Frage der Gültigkeit der Quantentheorie wäre. Den ersten störungstheoretischen Versuch unternahm Burgers¹⁾. Dieser hat jedoch eine unzulängliche Integrationsmethode eingeschlagen, und die von ihm verwendete Reihenentwicklung konvergiert nur für sehr spezielle Fälle.

Seit der Anwendung der Theorie der säkularen Stellungen durch Bohr auf Probleme der Quantentheorie ist jedoch das vorliegende Problem ohne weiteres integrierbar geworden. Mit Rücksicht auf seine relativ einfache Behandlung und mehrere, wie wir glauben, für das Experiment interessante Ergebnisse wollen wir hier kurz die störungstheoretische Festlegung der stationären Umstände und den Einfluß der Störungen auf das Wasserstoffspektrum angeben.

II. Die Hamiltonsche Funktion des gestörten Systems. Die Bewegungsgleichungen eines Elektrons unter der Anziehungskraft eines festen Kernes mit der Ladung E und unter Einwirkung eines magnetischen Feldes parallel der Z -Achse von der Stärke H lassen sich aus einer Lagrange-funktion folgender Gestalt ableiten:

$$\mathfrak{L} = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{eE}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} - \frac{e\mathfrak{H}}{c}xy. \quad (1)$$

Hierin bedeutet $\mathfrak{H} \cdot x$ die y -Komponente des Vektorpotentials, dessen andere Komponenten 0 sind und aus dem sich bekanntlich die magnetische Feldstärke nach der Formel

$$\mathfrak{H} = \text{rot } a \quad (2)$$

ableiten läßt. Wir gehen mit Hilfe der Gleichungen

$$\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \dot{x}} = p_x, \quad \sum \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \dot{x}} \dot{x} - \mathfrak{L} = H$$

zur Hamiltonschen Form der Bewegungsgleichungen über und erhalten für H

$$H = \frac{1}{2m} \left[p_x^2 + \left(p_y + \frac{e\mathfrak{H}}{c}x \right)^2 + p_z^2 \right] - \frac{eE}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}. \quad (3)$$

¹⁾ Het Atoommodel van Rutherford-Bohr, S. 106. Haarlem 1918.

Zunächst wenden wir die folgende Berührungstransformation¹⁾ an:

$$\begin{aligned} x &\rightarrow x, \quad y \rightarrow y, \quad p_x \rightarrow p_x + f_1(x, y), \quad p_y \rightarrow p_y + f_2(x, y), \\ f_1 dx + f_2 dy &= dW, \\ f_1 &= -\frac{e\mathfrak{H}}{2c}y, \quad f_2 = -\frac{e\mathfrak{H}}{2c}x. \end{aligned}$$

Dadurch wird H :

$$H = \frac{1}{2m} \left[\left(p_x - \frac{e\mathfrak{H}}{2c}y \right)^2 + \left(p_y + \frac{e\mathfrak{H}}{2c}x \right)^2 + p_z^2 \right] - \frac{eE}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}. \quad (4)$$

Wir gehen nun zu Delaunayschen Variablen über. H wird dann

$$\begin{aligned} H = H_0 + \frac{\gamma J_3}{2\pi} + \frac{m\gamma^2}{2} &\left\{ a^2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{J_2^2}{J_1^2} \cos \psi} \right)^2 - a^2 \left(1 - \frac{J_3^2}{J_2^2} \right) \right. \\ &\cdot \left. \left[\left(\frac{J_2}{J_1} \sin \psi \cos 2\pi w_2 \right) + \left(\cos \psi - \sqrt{1 - \frac{J_2^2}{J_1^2}} \sin 2\pi w_2 \right)^2 \right] \right\}. \quad (5) \end{aligned}$$

Darin bedeuten: $H_0 = -\frac{2\pi^2 e^2 E^2 m}{J_1^2}$, $J_1 = 2\pi \sqrt{eEma}$, $H_0 =$ Energie

des ungestörten Atoms, $\gamma = \frac{e\mathfrak{H}}{2mc}$, $a =$ große Halbachse, $J_2 =$ gesamtes Impulsmoment $\times 2\pi$, $J_3 =$ Impulsmoment um die Z -Achse $\times 2\pi$, $2\pi w_1 =$ mittlere Anomalie, $2\pi w_2 =$ Winkel zwischen Perihel und aufsteigendem Knoten, $2\pi w_3 =$ Länge des aufsteigenden Knotens.

An Stelle der mittleren Anomalie haben wir der einfacheren Schreibweise halber die exzentrische eingeführt, die mit ihr durch die Keplersche Gleichung

$$2\pi w_1 = \psi - \sqrt{1 - \frac{J_2^2}{J_1^2}} \sin \psi \quad (6)$$

zusammenhängt. Dies ist belanglos, da wir über die exzentrische Anomalie integrieren werden. Man sieht ohne jede Rechnung an der Gestalt von H , daß der Einfluß der quadratischen Glieder *ceteris paribus* bei Bahnen großer Ausdehnung, d. h. großer Hauptquantenzahl am stärksten ist; man kann darüber hinaus noch angeben, daß er mit J_1^4 wächst, da a proportional J_1^2 ist. Unter Bahnen gleicher Hauptquantenzahl wiederum besitzen jene die größte Zusatzenergie, deren Ebene mit der Richtung des Feldes einen Winkel möglichst gleich 90° einschließt.

Vernachlässigen wir die Glieder mit γ^2 , so erhalten wir die bekannte Formel für das klassische Lorentztriplett. Zur Berechnung

¹⁾ Diese Kontakttransformation bedeutet im wesentlichen nichts anderes als eine Änderung der Komponenten des Vektorpotentials. Dieses ist ja bekanntlich bei gegebenem magnetischen Feld nur bis auf einen Gradienten bestimmt. Und die hier gegebene Bedingung für eine Kontakttransformation erweist sich als identisch mit der Bedingung, daß die Zusatzteile des Vektorpotentials Gradienten eines Skalars sind.

des Einflusses der höheren Glieder nehmen wir nun nach Bohr lediglich den säkularen Teil der Störungsfunktion, d. h. wir integrieren über die mittlere Anomalie. Dann wird $H - H_0 - \frac{\gamma' J_3}{2\pi} = W_2$.

$$\frac{4 J_1^2 W_2}{m \gamma^2 a^2} = W_3.$$

Nach einigen Umformungen erhalten wir

$$J_2^4 (5 \sin^2 2\pi w_2 - 4) + J_2^2 [5 J_1^2 + J_3^2 - 5 (J_1^2 + J_3^2) \sin^2 2\pi w_2 - W_3] + 5 J_1^2 J_3^2 \sin^2 2\pi w_2 = 0. \quad (7)$$

Diese Gleichung ist die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung für ein System von zwei Freiheitsgraden mit einer zyklischen Koordinate. Sie ist also separierbar.

III. Festlegung der Quantenzustände. Die stationären Zustände werden nun durch die beiden folgenden Bedingungen festgelegt.

$$J_3 = n_3 h, \quad \oint J_2 dw_2 = n_2 h. \quad (8)$$

Die Ausführung des Integrals bietet allerdings bedeutende Schwierigkeiten und ist in geschlossener Form im allgemeinen undurchführbar. Die Integration würde auf ein sehr kompliziertes hyperelliptisches Integral führen. Wir müssen also trachten, mit Annäherungsmethoden durchzukommen.

Da ist in erster Reihe zu betrachten, daß die Hamilton-Jacobi'sche Differentialgleichung für gewisse Werte von J_2 sehr einfache Lösungen zuläßt. Wir sehen nämlich durch Bildung der Bewegungsgleichungen sofort ein, daß sowohl Kreisbahnen beliebiger Neigung als auch ebene Bahnen senkrecht zur Richtung des Magnetfeldes beliebiger Exzentrizität Lösungen der Bewegungsgleichungen und damit gleichzeitig auch Quantenzustände darstellen. In Formeln: $J_2 = J_1$ oder $J_2 = J_3$. Diese Lösungen liefern auch gleichzeitig die maximalen Werte für die überhaupt auftretenden Verschiebungen durch die quadratischen Terme. Das Maximum der Aufspaltung erhalten wir natürlich für ebene Bahnen senkrecht zum Magnetfeld mit größtmöglicher Exzentrizität. Zwischen dieser maximal verschobenen Linie und der bei Vernachlässigung der quadratischen Terme befindlichen Komponente liegt noch eine größere Anzahl von Linien, welche den anderen Zahlenwerten von n_2 entsprechen. Um diese Linien wenigstens durch ein Näherungsverfahren¹⁾ im Bedarfsfalle abschätzen zu können, gehen wir in folgender Weise vor: Wir setzen

$$\frac{J_2}{h} = n_2 + \delta(w_2, W_3)$$

¹⁾ Die in Folge verwendete Näherungsmethode entstammt einer freundlichen Mitteilung von Prof. Furtwängler, dem ich auch an dieser Stelle bestens hierfür danke.

in die Hamilton-Jacobische Gleichung ein und vernachlässigen die Glieder von zweitem und höherem Grade in δ und können δ als Funktion von w_2 und W_3 ausdrücken. Die Quantenbedingung wird dann durch die Gleichung erfüllt:

$$\int_0^1 \delta(w_2, W_3) dw_2 = 0. \quad (9)$$

Dieses Integral ist vom Typus

$$\int_0^{2\pi} \frac{A \sin^2 x + B}{C \sin^2 x + D} dx, A \text{ usw.} = A(W_3)$$

und die Bedingung für das Verschwinden des Integrals ergibt sich durch eine einfache Rechnung zu

$$A + (BC - AD) \sqrt{\frac{1}{D(C + D)}} = 0. \quad (10)$$

Aus dieser Gleichung läßt sich W_3 als Funktion der Quantenzahlen bestimmen. Es ist natürlich nicht gesagt, daß diese erste Näherung bereits genügt, um den Wert der Energie genau zu bestimmen. Im allgemeinen wird dies schon deshalb nicht der Fall sein, weil der Nenner in dem Ausdrucke für δ stellenweise klein wird. Man muß in solchen Fällen das eben beschriebene Verfahren einfach noch einmal wiederholen. Dies läßt sich bei einem vorgegebenen Problem ohne weiteres durchführen, da immer nur rationale Funktionen trigonometrischer Größen zu integrieren sind. Hier kann es sich nur lediglich darum handeln, das Verfahren anzugeben, welches im Falle des Vorliegens von Beobachtungen an bestimmten Spektrallinien immer durchführbar ist.

IV. Anwendung der erhaltenen Resultate. Wenn wir versuchen, zu einer Abschätzung des numerischen Betrages der Aufspaltung zu gelangen, so wollen wir für ein spezielles Beispiel die maximale Linienverschiebung ausrechnen. Diese ergibt sich für die dreizehnte Balmerlinie von H für $\mathfrak{H} = 30\,000$ Gauß zu $0,10 \text{ \AA}$. Dabei ist jedoch folgende Schwierigkeit im Auge zu behalten. Die Intensität der verschiedenen Linien ließe sich nach dem Korrespondenzprinzip nur durch Ausrechnung der verschiedenen Fourierkoeffizienten bestimmen. Diese sind uns hier nicht bekannt, auch wohl nur schwer ermittelbar, also können wir über die Verteilung der Intensität innerhalb des sehr engen Aufspaltungsgebietes nichts bestimmtes aussagen. Wir können auch nicht angeben, ob wir es noch mit scharf getrennten Linien oder nur mit einer Verbreiterung und Verschiebung

des ganzen Triplets nach Violett zu tun haben werden. Wir möchten mit Rücksicht auf die große Linienzahl das zweite annehmen.

Bei den vorhergehenden Rechnungen wurde dauernd die Relativitätskorrektur vernachlässigt. Dies ist in Strenge hier nicht gestattet, weil die Relativitätskorrektur an derselben Winkelvariablen ¹⁾ angreift und somit bei der Quantelung dieses Glied in Rechnung zu ziehen ist. In unserem speziellen Falle jedoch ist die Vernachlässigung aus folgendem Grunde gerechtfertigt: Der Einfluß der quadratischen Terme fällt lediglich ins Gewicht für hohe Hauptquantenzahlen [er wächst nach (7) proportional zu J_1^4]. Bei derartigen großen Quantenzahlen ist die Relativitätskorrektur, die proportional zu $1/J_1^3$ geht, vollkommen zu vernachlässigen. Bei den kleinen Quantenzahlen der Endbahnen, wo die Relativitätskorrektur etwas ausbitt, fällt der Einfluß der quadratischen Glieder vollständig fort. Es ist also bei uns gerechtfertigt, die Relativitätskorrektur zum quadratischen Effekt einfach zu addieren.

Was die Beobachtungsmöglichkeiten der hier dargelegten theoretischen Effekte betrifft, so ist darüber folgendes zu sagen. Es ist notwendig, hohe Serienlinien bei Wasserstoff im Magnetfelde zu beobachten. Deren Beobachtung war bisher sehr erschwert, da diese hohen Linien ungemein lichtschwach und diffus ²⁾ auftreten. Einem freundlichen Hinweis von Prof. Thirring verdanke ich die Kenntnis eines Nature-Briefes von Whiddington, in dem eine neue Beobachtungsmethode von hohen Serienlinien in kleinen Röhren angegeben wird. Er erhält durch Anwendung eines hohen Vakuums und einer Glühelktrode die hohen Linien mit großer Schärfe und Intensität. Wir glauben, daß diese Methode leicht eine Prüfung der Theorie ermöglichen kann.

Wir wollen aber noch auf einen anderen Effekt hinweisen, der zwar nicht streng aus der Theorie gefolgert werden kann, dessen Untersuchung aber, wie uns scheint, sehr wohl der Mühe wert wäre. Wood ³⁾ hat teils allein, teils in Gemeinschaft mit Mitarbeitern das Absorptionsspektrum der Hauptserie des Natriumdampfes bis zum 60. Glied untersucht. Wenn man auch keineswegs die Verhältnisse beim Natrium denen beim Wasserstoff exakt gleichsetzen kann, so ist es doch vielleicht möglich, wenigstens qualitativ den Einfluß des Magnetfeldes auf diese Erscheinung analog zu veranschlagen wie den Einfluß auf das Wasserstoffspektrum. Infolge der unvergleichlich

¹⁾ Sie ist im wesentlichen von der Form $1/J_2$.

²⁾ Vgl. Kayser, Handbuch der Spektroskopie.

³⁾ Vgl. Paschen-Götze, Seriengesetze der Linienspektren, S. 55.

höheren Ordnungszahl der Linien müßte der Effekt beim Natriumdampf gewaltig gesteigert sein. Rechnen wir in vollem Bewußtsein die willkürliche Extrapolation, die wir dabei begehen, mit der Formel des Wasserstoffs, so ergäbe sich eine maximale Linienverschiebung von etwa 15 \AA . Folgender Umstand ist jedoch von theoretischer Wichtigkeit. Wir haben unsere Formeln für das Wasserstoffspektrum durch Mittelung über die mittlere Anomalie gewonnen, d. h. wir haben die Voraussetzung gemacht, daß die Umlauffrequenz des Elektrons in der Ellipsenbahn sehr groß ist gegenüber den Frequenzen, die infolge des magnetischen Feldes auftreten. Diese Voraussetzung ist beim Wasserstoff für die in Betracht kommenden Ordnungszahlen tatsächlich erfüllt. Beim Natrium jedoch ist sie wegen der hohen Gliednummern auch dann nicht erfüllt, wenn es erlaubt wäre, das Natriumatom als Wasserstoffatom zu behandeln.

Was die experimentelle Schwierigkeit bei diesem zuletzt vorgeschlagenen Versuch betrifft, so besteht sie vor allem darin, genügend lange Röhren mit Natriumdampf in ein genügend ausgedehntes und genügend starkes homogenes Magnetfeld zu bringen. Vielleicht ließe sich diese Schwierigkeit durch jene magnetische Anordnung beseitigen, die am Mount Wilson Observatorium für derartige Versuche eigens konstruiert wurde, und die es ermöglicht, große Röhren in ein homogenes Magnetfeld bis zu 33 000 Gauß zu bringen. Wir würden eine Überprüfung der Theorie am Wasserstoffspektrum sowie auch unserer Vermutung über den Einfluß der quadratischen Glieder beim Natrium für genügend wichtig erachten¹⁾.

Aus dem Institut für theoretische Physik, Universität Wien.

¹⁾ In seiner bereits zitierten Dissertation weist Burgers (S. 111) auf einen Effekt hin, der möglicherweise eine Veränderung des klassischen Zeemaneffektes beim Wasserstoffatom verursachen könnte. Im wesentlichen geht seine Bemerkung darauf hinaus, daß der Schwerpunktssatz für das System Kern-Elektron im Magnetfeld in Strenge nicht mehr gilt, und daß die Zusatzrotationen von Kern und Elektron wegen ihrer verschiedenen Masse verschiedene Frequenz haben. Eine Berechnung dieses Effektes gibt Burgers nicht. Mit Hilfe der Theorie der säkularen Störungen läßt sich jedoch sehr einfach zeigen, daß ein beobachtbarer Effekt durch diesen Umstand nicht besteht. Der Schwerpunkt führt infolge der Anwesenheit des Magnetfeldes kurzperiodische Schwingungen aus. Seine säkulare Bewegung erleidet durch das Magnetfeld keine Veränderung. Hat diese (säkular) gleichförmige Bewegung des Schwerpunktes eine Komponente senkrecht zur Richtung des Magnetfeldes, so ist diese äquivalent einem elektrischen Zusatzfeld senkrecht zur magnetischen Feldrichtung. Qualitativ wurde ein derartiger Effekt bereits vor Jahren von W. Wien festgestellt; eine genaue Integration des Problems der gekreuzten Felder findet sich in einer kürzlich in der ZS. f. Phys. erschienenen Arbeit des Verfassers.

Über die Intensität von Röntgenspektrallinien bei höheren Spannungen.

Von Gustav Kettmann in Clausthal.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1923.)

§ 1. Unser experimentelles Wissen über die Intensität von Röntgenspektrallinien ist bisher nicht sehr umfangreich. Fast jeder veröffentlichten Spektralaufnahme sind Schätzungen der relativen Linienintensitäten beigegeben, doch sind diese nur qualitativer Art. Zur quantitativen Vergleichung der Intensitäten von Linien verschiedener Wellenlänge fehlen zurzeit brauchbare Methoden.

Ferner sind einigemal die Anregungsspannungen von Röntgenlinien der *K*- und *L*-Serie gemessen worden. Das Ergebnis war die Bestätigung der Einsteinschen Gleichung $h\nu = eV$ für die Seriegrenze sowie die Zerlegung der *L*-Serie in drei Untergruppen.

Während wir hier ziemlich klar sehen, sind wir nur sehr wenig unterrichtet über die Abhängigkeit der Intensität von der Spannung. Schon 1913 beobachteten Moseley und Darwin¹⁾, daß die relativen Intensitäten mancher Platin-*L*-Linien je nach dem Betriebszustand der Röhre wechselten. Diese Erscheinung hat ihren Grund in der Zugehörigkeit der Linien zu verschiedenen Untergruppen der *L*-Serie. Ausführlichere Messungen haben bisher nur Webster²⁾ und Wooten³⁾ gemacht. Beide untersuchten die *K*-Serie unter Benutzung der Ionisationskammer. Webster steigerte die Spannung beim Rhodium von 23,3 kV (= Anregungsspannung V_0) bis 42 kV, also bis 1,8 V_0 ; Wooten, welcher Molybdän und Palladium untersuchte, ging bis 50 kV; das entspricht beim Molybdän 2,6 V_0 ($V_0 = 19,2$ kV), bei Palladium 2,1 V_0 ($V_0 = 24,0$ kV). In einem Bericht über eine spätere Arbeit⁴⁾ gibt Webster für die Intensität die Formel

$$J = \text{const } (V - V_0)^{3/2};$$

diese soll auch für die L_1 - und L_2 -Linien von Platin gelten. Wooten stellt seine Ergebnisse dar durch

$$J = \text{const } (V^2 - V_0^2).$$

Beide Beobachter geben an, daß das Verhältnis $J_{K_\alpha} : J_{K_\beta}$ bei allen benutzten Spannungen konstant bleibt, mit Ausnahme der Nähe von V_0 .

¹⁾ H. G. J. Moseley und C. G. Darwin, Phil. Mag. (6) **26**, 210, 1913.

²⁾ D. L. Webster, Phys. Rev. (2) **7**, 403, 599, 1916.

³⁾ B. A. Wooten, ebenda (2) **13**, 71, 1919.

⁴⁾ D. L. Webster und H. Clark, ebenda (2) **9**, 571, 1917.

In neuester Zeit, nach Abschluß dieser Arbeit, veröffentlichten Siegbahn und Žáček¹⁾ eine photographische Untersuchung der Verhältnisse $J_{K_{\alpha_1}}:J_{K_{\alpha_2}}$ und $J_{K_{\alpha_1}}:J_{K_{\beta}}$ für verschiedene Elemente und Spannungen. Sie fanden sie konstant. Auf die Arbeiten von Wentzel²⁾ und Coster³⁾ über die Intensitäten von „Funkenlinien“ soll hier nicht eingegangen werden.

Von theoretischen Arbeiten ist außer den beiden zuletzt zitierten nur die von Davis⁴⁾ zu nennen. Sie stellt eine Anwendung seiner Theorie der Stoßionisation⁵⁾ auf die Entstehung der Röntgenlinien dar. Danach soll beim Zusammenstoß eines Kathodenstrahlelektrons mit einem kugelförmig gedachten Antikathodenatom nur die auf den Atommittelpunkt gerichtete Komponente der Elektronengeschwindigkeit die Anregungsenergie liefern. Unter geeigneten Annahmen gibt diese Theorie die Messungen von Wooten ganz ausgezeichnet wieder.

Die Theorie von Rice⁶⁾ ist mir nur aus einem Selbstreferat bekannt geworden, sie ist fehlerhaft, sowohl in dem Ansatz, als auch in der mitgeteilten Rechnung.

Schließlich hat noch Smekal⁷⁾ auf eine Einzelheit aufmerksam gemacht: Nach den üblichen Anschauungen über den Emissionsmechanismus müßten die Intensitätsspannungskurven der L -, M - usw. Serien steiler ansteigen, nachdem man die Anregungsspannungen der K -, L -... Serien überschritten hat, da ja nach Emission einer hohen Frequenz das Atom immer noch für die von niederen Frequenzen angeregt sein muß, letztere also nun als Folge der kurzwelligeren Serien entstehen, während sie vorher nur nach unmittelbarer Anregung mittels Kathodenstrahlen entstanden.

Faßt man die theoretischen Ergebnisse von Davis und Smekal zusammen, so ist für die Intensitätsspannungskurven von Röntgenlinien ein Verlauf ungefähr nach Fig. 1 zu erwarten. Zunächst also steiler Anstieg, etwa mit V^2 , danach Annäherung an eine Maximalintensität, bedingt durch die wachsende Absorption der Röntgenstrahlen in der Antikathode. Die Kurven der L -, M - usw. Linien müßten dann bei den Anregungsspannungen der K -, L -... Serie jeweilig einen stärkeren Anstieg bekommen.

¹⁾ M. Siegbahn und A. Žáček, Ann. d. Phys. (4) **71**, 187, 1923.

²⁾ G. Wentzel, ebenda (4) **66**, 437, 1921.

³⁾ D. Coster, Phil. Mag. (6) **44**, 568, 1922.

⁴⁾ B. Davis, Phys. Rev. (2) **11**, 433, 1918.

⁵⁾ B. Davis, ebenda **24**, 93, 1907.

⁶⁾ C. W. Rice, ebenda (2) **15**, 232, 1920.

⁷⁾ A. Smekal, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 149, 1919.

Messungen liegen bisher nur vor für den ersten Anfang der Kurven, wo die Absorption der Röntgenstrahlen in der Antikathode fast unmerklich ist. Es schien erwünscht, den Meßbereich weiter auszudehnen und den Einfluß der Absorption zu prüfen.

§ 2. Die Intensitäten wurden mittels photographischer Schwärzung bestimmt. Die Berechtigung dieser Arbeitsweise ergibt sich aus den Arbeiten von Friedrich und Koch¹⁾, Glocker und Traub²⁾, sowie Schlechter³⁾.

Als Stromquelle diente eine 20plattige Influenzmaschine von Leuner. Es wurden Spannungen bis 52 kV erhalten, doch war dabei

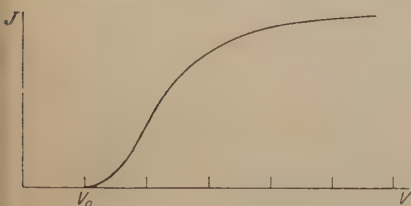


Fig. 1.

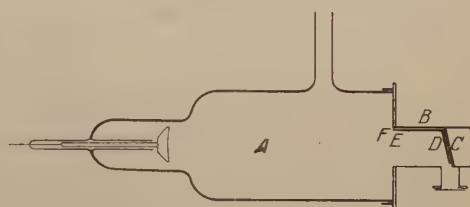


Fig. 2.

die Stromstärke sehr gering; bis 40 kV betrug sie ziemlich konstant 1 Milliampere. Der Strom war ein tadellos konstanter Gleichstrom, wie häufige Prüfung mit einem Telephon ergab.

Die Spannung wurde mit einer von C. Müller⁴⁾ gebauten Drehwage gemessen; letztere wurde mittels dreier verschiedener Funkenstrecken geeicht. Das Instrument arbeitete zur vollsten Zufriedenheit.

Die luftgefüllte Röntgenröhre hatte die in Fig. 2 wiedergegebene Form. Sie bestand erstens aus einem zylindrischen Glaskörper *A* (von 5,6 cm Durchmesser und 12 cm Länge) mit einem Kathodenansatz und der Leitung zur Pumpe; und zweitens dem Metallkopf *B* mit der Antikathode *C*. Die Form von *B* war so gewählt, daß der Spektrographenkristall dem Brennfleck bis auf 2 cm genähert werden konnte.

Die Antikathode *C* aus starkem Kupferblech war so angeordnet, daß die durch einen schmalen Schlitz in der Rohrwand austretenden Röntgenstrahlen die Antikathode fast streifend verließen. Dadurch wurde bewirkt, daß die Absorption der Röntgenstrahlen in der Antikathode schon bei geringer Eindringungstiefe der Kathodenstrahlen merklich wurde. Andere Antikathodenstoffe als Kupfer

¹⁾ W. Friedrich und P. P. Koch, Ann. d. Phys. **45**, 399, 1914.

²⁾ R. Glocker und W. Traub, Phys. ZS. **22**, 345, 1921.

³⁾ E. Schlechter, ebenda **24**, 29, 1923.

⁴⁾ C. Müller, Ann. d. Phys. **28**, 585, 1909.

(Silber, Platin, Blei, Chromoxyd, Bariumsulfat, Lanthanoxyd) wurden in runde Bleche *D* geschnitten oder auf solche aufgerieben bzw. aufgeschmolzen. Diese Bleche wurden dann mit Hilfe eines angelöteten dicken Kupferdrahtes *E* fest an die Antikathodenfläche angepreßt; das freie Ende *F* dieses Drahtes wurde durch Anlöten befestigt. Als Fenster dienten Films.

Der Metallkopf wurde energisch mit Wasser gekühlt, so daß auch bei der höchsten Belastung keine Erwärmung zu bemerken war. Dadurch und durch den gedrungenen Bau der Antikathode wurde es möglich, auch bei den hohen Spannungen die volle Stromstärke von etwa 1 Milliampere durch die Röhre gehen zu lassen, ohne Brennfleckverschiebungen durch Wärmeausdehnung befürchten zu müssen.

Die Spannung wurde durch das Vakuum reguliert; es gelang stets ohne Mühe, durch gelegentliches kurzes Einschalten der Gaeddequucksilberpumpe die Spannung bis auf 0,2 kV konstant zu halten. Zur Verbesserung der Regulierung wurde das Luftvolumen durch eine Glaskugel von mehreren Litern Inhalt vergrößert.

Der Spektrograph war ein Seemannscher Schneidenspektrograph mit 15 cm Radius. Die untersuchten Linien wurden auf Bayer-Röntgenfilms aufgenommen, und zwar wurden von einer Linie bis zu 12 Aufnahmen hintereinander bei verschiedenen Spannungen gemacht. Die Belichtungszeit wurde so ausprobiert, daß die entstehenden Linienschwärzungen annähernd gleich waren. Die benutzten Filmstücke wurden jedesmal aus einem großen Blatt geschnitten und gemeinsam weiterbehandelt. Die Linienschwärzung wurde im Hamburger Physikalischen Staatsinstitut mit dem Mikrophotometer von Koch-Goos gemessen ¹⁾.

§ 3. Die Intensitätsspannungskurven wurden bestimmt für die *K*-Serien von Chrom, Kupfer, Silber; ferner für die *L*-Linien von Lanthan und Blei. Aufnahmen der *L*-Serien von Barium und Platin waren nicht brauchbar.

Die *K*-Linien von Chrom und Kupfer, sowie die *L*-Serie von Lanthan wurden gewählt, weil die Anregungsspannungen der beobachteten Linien hier sehr niedrig sind (Chrom *K*: 5,97 kV, Kupfer *K*: 8,95 kV, Lanthan *L*₁: 5,48 kV, Lanthan *L*₂: 5,88 kV), also leicht um ein Vielfaches überschritten werden konnten. Die Messungen am Silber ermöglichen einen Vergleich mit den Beobachtungen von Webster und Wooten, welche die Elemente mit den Ordnungs-

¹⁾ Ich möchte es nicht unterlassen, auch an dieser Stelle Herrn cand. phys. R. Blunck meinen herzlichsten Dank für seine mühevollen Arbeit auszusprechen.

zahlen 42, 45 und 46 betreffen. Blei wurde herangezogen, um den Bereich der untersuchten Ordnungszahlen möglichst zu vergrößern. Lanthan und Barium waren die einzigen Elemente, bei denen sich ohne Benutzung eines Vakuumspektrographen sowohl die K - als auch die L -Serie beobachten ließen, wodurch eine Prüfung der S. 367 erwähnten Smekal-Kosselschen Vermutung möglich erschien.

Das Zahlenmaterial der Messungen an der K -Serie ist in den Tabellen 1 bis 6 enthalten. Die Intensität ist berechnet als Linienschwärzung S (ohne kontinuierliches Spektrum und Schleier), dividiert durch Stromstärke i und Zeit t . Reflexionen in höherer Ordnung von kontinuierlicher Strahlung beeinträchtigen die Ergebnisse nicht, weil sich die dadurch hervorgerufene Zusatzschwärzung gleichmäßig auf die Linie und ihren Hintergrund überlagert; der Schwärzungsunterschied

Tabelle 1: Chrom K_{α}

Reihe	Film	S	i	t	$J \cdot 10^4$	V
XIV	334	32,0	22,81	780"	18,0	10,80
	335	23,0	22,65	276"	36,8	16,66
	336	17,0	22,67	150"	52,4	22,52
	337	15,1	22,60	112"	59,7	28,54
	338	13,8	22,28	90"	68,8	34,24
	339	13,8	22,43	90"	68,4	40,68
	340	10,5	22,43	70"	66,9	38,40
	341	13,0	22,07	90"	65,5	40,76
	343	17,0	23,30	110"	67,6	31,40

Tabelle 2: Chrom K_{β}

Reihe	Film	S	i	t	$J \cdot 10^4$	V
XV	356	13,2	23,06	1500"	3,82	13,82
	357	10,5	22,57	750"	6,21	16,96
	358	12,1	22,44	450"	12,0	22,54
	359	12,6	21,98	336"	17,1	28,44
	360	11,9	22,32	270"	19,8	34,24
	361	10,9	21,23	270"	19,0	40,74
	362	13,5	22,46	293"	20,5	44,80
	363	9,0	21,78	270"	19,0	39,76
	364	10,9	22,75	248"	19,3	37,10
	365	8,5	22,03	218"	17,7	31,40
	366	14,0	23,88	390"	15,0	25,79
	367	14,0	24,17	600"	9,65	20,08

Tabelle 3: Kupfer K_{α}

Reihe	Film	S	i	t	$J \cdot 10^3$	V
I	93	37,0	23,68	180"	8,68	16,72
	94	38,0	23,68	98"	16,4	21,24
	96	27,0	23,70	46"	24,8	29,72
	97	30,4	23,65	180"	7,14	16,64
	98	11,0	23,74	508"	0,91	12,44
III	104	24,0	24,10	251"	4,99	15,12
	105	27,0	23,80	180"	7,93	16,70
	106	29,0	24,02	136"	11,2	18,52
	107	30,5	23,74	108"	15,0	20,04
	108	28,5	23,92	89"	16,8	22,10
	109	23,0	23,67	52"	23,5	28,82
XIII	313	7,1	23,37	160"	1,90	27,80
	314	7,8	23,18	150"	2,25	31,44
	315	7,7	23,60	140"	2,33	34,36
	318	8,2	23,02	140"	2,55	42,26

Tabelle 4: Kupfer K_{β}

Reihe	Film	S	i	t	$J \cdot 10^3$	V
IV	120	33,5	22,63	508"	2,91	12,50
	121	36,0	22,51	180"	8,89	16,80
	122	29,0	22,18	98"	13,3	20,94
	123	29,8	21,80	64"	21,4	25,50
	124	27,8	21,37	60"	21,7	26,20
	125	25,5	22,07	52"	22,2	28,00
V	134	16,2	22,08	180"	4,08	16,76
	134a	21,2	21,95	123"	7,85	21,00
	135	14,5	21,90	89"	7,44	20,94
	136	15,2	22,00	80"	8,63	21,06
	137	24,1	21,43	106"	10,6	26,88
	138	17,3	21,40	73"	11,1	26,98
	139	14,0	21,63	49,4"	13,1	27,02

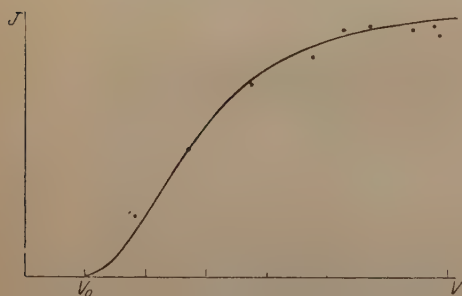
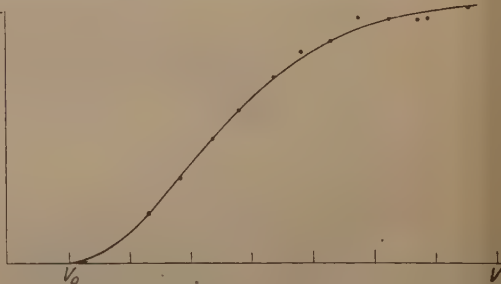
Tabelle 5: Kupfer K_{α} .

Reihe	Film	S	i	t	$J \cdot 10^3$	V
IV	120	16,0	22,63	508''	1,39	12,50
	121	22,7	22,51	180''	5,60	16,80
	122	22,3	22,18	98''	10,3	20,94
	123	24,4	21,80	64''	17,5	25,50
	124	26,5	21,37	60''	20,7	26,20
	125	23,0	22,07	52''	20,0	28,00
V	134	9,7	22,08	180''	2,44	16,76
	134a	14,4	21,95	123''	5,33	21,00
	135	9,0	21,90	89''	4,62	20,94
	136	8,3	22,00	80''	4,72	21,06
	137	22,0	21,43	106''	9,66	26,88
	138	14,0	21,40	75''	8,97	26,98
	139	?	21,63	49,4''	?	27,02

Tabelle 6: Silber K_{α} .

Reihe	Film	S	i	t	$J \cdot 10^4$	V
XVI	395	12,0	20,47	2370''	2,47	29,04
	396	12,2	20,43	1291''	4,63	31,58
	397	9,2	20,33	839''	5,39	33,08
	398	11,0	20,29	600''	9,04	36,84
	399	10,5	20,45	456''	11,3	39,60
	400	14,0	20,17	368,4''	18,8	42,26
	401	14,0	19,36	297''	24,4	44,88
	402	13,0	19,12	249''	27,3	46,02
	403	14,5	16,67	240''	36,2	48,78
	404	14,8	19,00	275''	28,3	46,14
	405	13,6	19,55	297''	23,4	44,78
	406	15,0	20,63	362''	20,1	42,26

zwischen beiden wird dadurch nicht geändert. In Fig. 3 bis 8 sind die Intensitäten als Funktion von V dargestellt. Wo für eine Linie mehrere Aufnahmereihen gemacht worden sind, sind die aus den verschiedenen Photometerplatten gewonnenen Intensitätskurven durch

Fig. 3. Cr K_{α} ; $k^2 = 0,22$.Fig. 4. Cr K_{β} ; $k^2 = 0,12$.

Multiplizieren mit geeigneten Faktoren auf gleichen Maßstab gebracht worden. Ein solches Verfahren ist nicht ohne weiteres erlaubt, denn die Form der Kurven hängt stark von dem Austrittswinkel der Röntgenstrahlen aus der Antikathode ab wegen der mit diesem Winkel wechselnden Absorption im Antikathodenmaterial. Das Ineinanderzeichnen von Kurven aus verschiedenen Aufnahmereihen ist also nur erlaubt, wenn sich die Bereiche der Teilmessungen genügend weit überdecken und sich auf dieser gemeinsamen Strecke die Meßpunkte gut zu einer einheitlichen Kurve aneinanderreihen. Es ist dies beim Kupfer, Lanthan und Blei, wo dies Verfahren angewendet wurde, durchaus gut der Fall.

Eine auffallende Erscheinung zeigt sich an den Kurven für Kupfer K_β und Kupfer K_γ . Beide Linien sind stets zusammen photographiert worden, aber die Intensitätskurven scheinen auf ungleichartiges Verhalten der Linien bei etwa $3V_0$ hinzudeuten. Dieses verschiedene Verhalten ist aber nichts für die Linien Wesentliches. Wie schon in § 1 gesagt, kommt das Umbiegen der Intensitätsspannungskurven zur Wagerechten durch die Absorption der Röntgenstrahlen

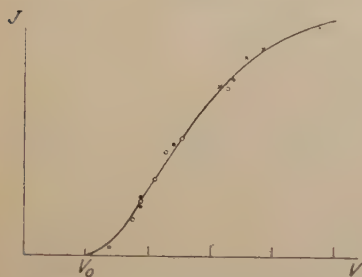


Fig. 5. Cu K_α ; $k^2 = 0,20$.

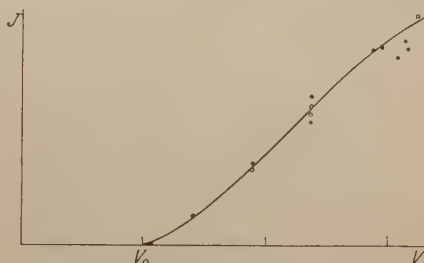


Fig. 6. Cu K_β .

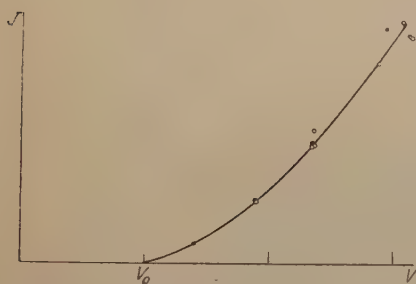


Fig. 7. Cu K_γ .

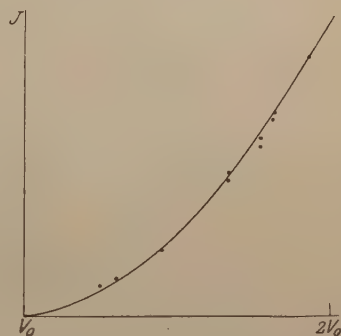


Fig. 8. Ag K_α ; $k^2 = 0,12$.

in der Antikathode zustande. Nun ist der Glanzwinkel für die K_γ -Linie etwas kleiner als der für die K_β -Linie; genau um den Betrag dieser Differenz ist aber der Austrittswinkel der zur Reflexion gelangenden K_γ -Strahlen größer als derjenige der K_β -Strahlen. Die K_γ -Linie wird entsprechend ihrem steileren Austritt aus der Antikathode weniger absorbiert als die β -Linie, ihre Intensitätskurve biegt also erst bei höheren Spannungen zur Wagerechten um, als die von K_β . Bei den hier verwendeten sehr kleinen Austrittswinkeln genügt der Winkelabstand von K_β und K_γ vollständig zum Hervorrufen der besprochenen Erscheinung.

Aus dieser Erörterung erhellt, wie vorsichtig man mit Schlüssen über das Verhältnis der Intensitäten selbst sehr nahe benachbarter

Linien sein muß. Besonders bei fast streifendem Röntgenstrahlenaustritt hängt die Form der Intensitätskurven außerordentlich stark vom Austrittswinkel ab (vgl. § 4), so daß sich verschiedene Aufnahmen nicht ohne weiteres aufeinander beziehen lassen.

Ganz ähnliche Bilder wie in der K -Serie zeigen die Kurven der L -Serie. Das Material hierfür ist in den Tabellen 7 bis 9 und den

Tabelle 7: Lanthan L_{α} .

Reihe	Film	S	i	t	$J \cdot 10^4$	V
VIII	192	25,2	21,40	600''	19,6	20,60
	193	15,6	20,50	413''	18,9	26,00
	194	15,6	20,50	390''	19,9	26,00
	195	14,5	20,20	354''	20,5	28,80
	196	13,4	20,03	327''	20,5	28,80
X	211	7,5	20,20	600''	6,18	20,60
	212	5,5	19,63	420''	6,68	28,66
	213	6,4	20,00	450''	7,12	26,00
	214	7,0	20,38	840''	4,09	16,98
	215	8,3	20,50	1102''	3,67	15,38
	216	14,5	20,47	2110''	3,36	14,56
XIIa	254	6,8	21,42	600''	5,29	26,14
	255	5,2	21,00	480''	5,17	31,42
	256	4,8	20,82	440''	5,24	34,18
	257	3,9	20,95	410''	4,65	37,00
	258	5,2	20,96	390''	6,38	39,88

Tabelle 8: Lanthan L_{β} .

Reihe	Film	S	i	t	$J \cdot 10^4$	V
XI	219	5,9	19,93	714''	41,5	25,04
	220	7,4	20,16	900''	40,8	22,50
	221	8,0	20,11	1054''	37,7	20,40
	222	9,0	19,90	1524''	29,7	16,52
XII	223	6,0	12,00	556''	8,98	40,10
	224	4,0	8,10	520''	9,50	41,90
	225	4,3	8,90	540''	8,95	40,50
	226	4,5	9,42	540''	8,85	39,86
	227	6,1	12,83	540''	8,82	38,02
	228	6,5	13,63	540''	8,83	35,60

Tabelle 9: Blei L_{α} .

Reihe	Film	S	i	t	$J \cdot 10^3$	V
VI	162	6,5	22,16	372''	0,79	18,22
	163	8,5	22,55	508''	0,74	18,22
	164	10,2	22,60	720''	0,63	18,22
	165	14,0	22,23	180''	3,50	24,70
	166	13,6	22,30	150''	4,07	25,68
	167	17,5	22,38	160''	4,89	25,96
VII	179	9,8	20,97	180''	2,60	24,72
	180	8,9	20,98	180''	2,36	24,76
	181	11,1	20,50	150''	3,61	27,02
	182	12,0	20,37	156''	3,78	27,08
	183	9,0	20,45	125''	3,52	27,02
	184	11,0	21,00	129''	4,06	29,74

Figuren 9 bis 11 enthalten. Hier sind untersucht worden Lanthan L_{α} und L_{β} sowie Blei L_{α} . Auf den Aufnahmen von Lanthan L_{β} waren auch die Linien L_{φ} und L_{γ} zu sehen; infolge eines Mißverständnisses wurden diese beiden letzten Linien in Hamburg beim Photometrieren

aus den Films herausgeschnitten. L_α und L_γ gehören zur L_1 -Unter-
serie, L_β zu L_2 , L_φ zu L_3 . Der Anfang der Kurven ist zu erkennen
an dem Beispiel von Blei L_α , wofür zwei Aufnahmereihen gemacht
wurden. Beim Lanthan wurde mehr Wert darauf gelegt, mit der
Spannung hoch hinaufzukommen, doch gelang dies aus einer großen
Zahl von Aufnahmen einwandfrei nur bei den Meßreihen XII für
Lanthan L_β und XIIa für Lanthan L_α . Bei den hohen Spannungen
arbeitete die Influenzmaschine oft recht unregelmäßig.

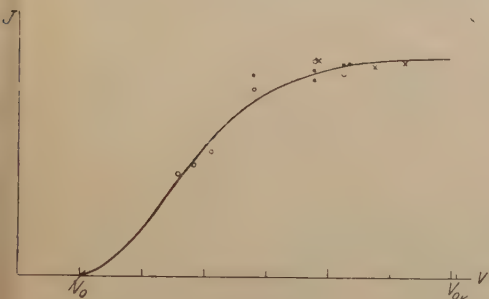


Fig. 9. La L_α .

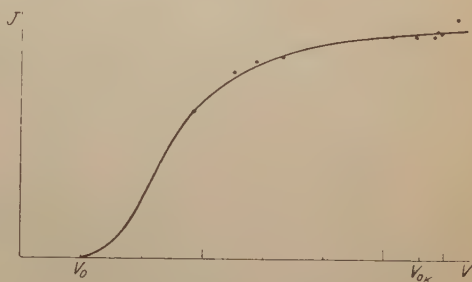


Fig. 10. La L_β .

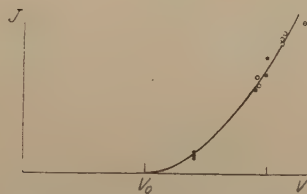


Fig. 11. Pb L_α ; $k^2 = 0,22$.

Smekal¹⁾ hat auf eine Folgerung aus Kossels Anschauungen über
den Emissionsmechanismus aufmerksam gemacht, wonach nach Über-
schreiten der Anregungsspannung der K -Serie (Lanthan: $V_{0K} = 38,7$ kV)
die L -Intensitätskurve stärker ansteigen sollte als vorher. Bei der
Aufnahme von Lanthan L_α wurden $39,9$ kV $= 1,03 V_{0K}$ erreicht, bei
Lanthan L_β $41,9$ kV $= 1,08 V_{0K}$. Bei dieser geringen Überschreitung
ist noch kein nennenswerter Effekt zu erwarten. Die entsprechenden
Meßpunkte liegen bei beiden Linien deutlich über dem Mittel der
anderen, doch ist es nicht ausgeschlossen, daß der Zufall dabei eine
Rolle spielt. Daß die K -Serie tatsächlich bei den entsprechenden
Spannungen vorhanden war, wurde durch eine besondere Aufnahme
festgestellt. Im Augenblick läßt sich also nur sagen, daß die Beob-
achtungen nicht gegen Smekals Folgerungen sprechen.

¹⁾ A. Smekal, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 149, 1919.

Die Intensität von $K_{\alpha'}$ und $L_{\alpha'}$ war unter den gegebenen Bedingungen zu gering, um einigermaßen sicher gemessen zu werden, ebenso war auf den Films und den Photometerplatten nichts von Wentzels „Funkenlinien“ zu sehen. Diese sind bisher fast nur als Begleiter weichster Linien gefunden und auch im allgemeinen nur sehr schwach ^{1) 2) 3)}. Ihre Anwesenheit wäre höchstens in den Aufnahmen der K -Serien von Chrom und Kupfer zu erwarten gewesen. Das Auflösungsvermögen des Spektrographen hätte wohl ausgereicht, die stärkeren dieser Funkenlinien, K_{α_3} und K_{α_4} , getrennt zu zeigen.

Was nun den Vergleich meiner Messungen mit denen von Webster und Wooten betrifft, so läßt sich sagen, daß die Kurven dieser Autoren den meinigen ganz ähnlich sehen. Da die Röntgenstrahlen dort viel steiler aus der Antikathode herauskamen und die Spannungen nicht so hoch waren, so zeigen Websters und Wootens Kurven nur den ersten steilen Anstieg.

Wooten weist auf eine Zahlenregelmäßigkeit in seinen Kurven hin. Benutzt man nämlich als Abszissen die Intensitätskurven V^3 , so erfolgt der Intensitätsanstieg längere Zeit geradlinig. Wooten verlängert nun diesen geradlinigen Teil bis zum Schnittpunkt $(V')^2$ mit der V^2 -Achse und findet dabei für die K_{α} - und die K_{β} -Linie desselben Elements dasselbe V' ; ferner verhalten sich diese Spannungen V' bei Molybdän und Palladium annähernd wie die Quadrate der Ordnungszahlen.

Diese Wootensche Beziehung aber hat keine tiefere Bedeutung. Denn, wie schon mehrfach erwähnt, hängt die Form der Kurven und damit auch V' sehr wesentlich von dem Austrittswinkel der Röntgenstrahlen aus der Antikathode ab. Da bei geringer Röntgenabsorption in der Antikathode die Intensität sehr nahe mit V^2 ansteigt, muß V' dicht bei V_0 liegen, ohne daß seine genaue Lage für das betreffende Element charakteristisch wäre; bedeutsam ist nur die Anregungsspannung V_0 , und nur diese befolgt das Moseleysche Gesetz.

§ 4. Die Theorie von Davis ⁴⁾ liefert für die Intensität einer Röntgenspektrallinie folgende Formel:

$$J = E_{\alpha} h \nu_{\alpha} B N \cdot \left[\int_0^{\frac{V^2 - V_0^2}{b}} e^{-\mu c x} \cdot dx - V_0 \cdot \int_0^{\frac{V^2 - V_0^2}{b}} (V^2 - bx)^{-1/2} \cdot e^{-\mu c x} \cdot dx \right]. \quad (1)$$

¹⁾ M. Siegbahn und M. Stenström, Phys. ZS. **17**, 318, 1916: K -Serie bis Titan ($Z = 22$) aufwärts.

²⁾ E. Hjalmar, ZS. f. Phys. **1**, 439, 1920; **7**, 341, 1921: K -Serie bis Eisen ($Z = 26$) aufwärts.

³⁾ D. Coster, Phil. Mag. (6) **44**, 568, 1922: L -Serie von Silber.

⁴⁾ B. Davis, Phys. Rev. (2) **11**, 433, 1918.

Hierin bedeutet N die Zahl der in der Sekunde auf die Antikathode auftreffenden Kathodenstrahlelektronen. B ist die Zahl der Zusammenstöße eines solchen Elektrons auf dem Wege l mit Atomen der Antikathode. E_α ist der Bruchteil der für eine bestimmte Serie angeregten Atome, der gerade die Frequenz ν_α dieser Serie emittiert. V und V_0 haben die übliche Bedeutung. b ist eine Materialkonstante, die die Bremskraft der Antikathode für Kathodenstrahlen angibt. Mißt man die Geschwindigkeit q_x dieser Elektronen in verschiedener Tiefe x , so ergibt sich nach Whiddington¹⁾

$$q_x^4 = q^4 - ax,$$

wenn q die Auftreffgeschwindigkeit ist. b ist die Konstante, die in diesem Ausdruck auftritt, wenn man die Geschwindigkeiten mittels der Spannung angibt:

$$V_x^2 = V^2 - bx.$$

μ ist der Absorptionskoeffizient der Antikathode für die betrachteten Röntgenstrahlen und cx der Weg, den diese von ihrem Entstehungsort bis zur Oberfläche zurückzulegen haben.

Gleichung (1) läßt sich nicht in geschlossener Form integrieren. Davis entwickelt die zweite e -Funktion in eine Reihe, aber diese konvergiert nur für verhältnismäßig niedrige Spannungen genügend. Ich habe daher eine Umformung der Gleichung (1) vorgenommen, welche auf folgenden geschlossenen und bequem berechenbaren Ausdruck führt:

$$J = C \cdot \left[\frac{1}{x^2} \left(1 - e^{-x^2(V^2 - V_0^2)} \right) - \frac{2V_0}{x} \cdot e^{-x^2V^2} \cdot \int_{xV_0}^{xV} e^{z^2} \cdot dz \right] \quad (2)$$

$$x^2 = \frac{\mu c}{b}, \quad C = \frac{1}{b} \cdot E_\alpha h \nu_\alpha B N.$$

Der Faktor vor der eckigen Klammer besteht zum Teil aus unbekannten Gliedern, aber er ist sehr wahrscheinlich für die einzelne Linie konstant.

Zur Berechnung der theoretischen Kurven wurde $V_0 = 1$ gesetzt, dann tritt an die Stelle von $b b_1 = \frac{b}{V_0^2}$ und an die Stelle von $x^2 k^2 = x^2 V_0^2$,

$b_1 = \frac{b}{V_0^2}$ ist zurzeit nur schlecht zu bestimmen. Whiddington hat gemessen:

$$\begin{aligned} \text{Aluminium: } a &= 7,32 \cdot 10^{42}, \\ \text{Gold: } a &= 2,54 \cdot 10^{43}. \end{aligned}$$

¹⁾ R. Whiddington, Proc. Roy. Soc. (A) **86**, 370, 1912.

Davis bildet versuchsweise $\frac{a}{\varrho}$, wo ϱ die Dichte:

$$\text{Aluminium: } \frac{a}{\varrho} = 2,83 \cdot 10^{42},$$

$$\text{Gold: } \frac{a}{\varrho} = 1,33 \cdot 10^{42}.$$

Diese Werte unterscheiden sich nicht so stark wie die ersten. Davis vermutet für $\frac{a}{\varrho}$ linearen Gang mit der Ordnungszahl und berechnet entsprechend den gesuchten Wert für Molybdän, an welchem Element er seine Theorie prüfte. Aus a ergibt sich b durch Division mit $12,62 \cdot 10^{36}$, wenn die Spannungen in Kilovolt gemessen werden. Dieses Verfahren ruht ersichtlich auf sehr schwachen Füßen.

μ ist genügend genau für alle Stoffe aus der Literatur zu entnehmen oder nach Glocker zu berechnen. Schlechter steht es in unserem Falle mit der Ermittlung von c . Die beobachteten Röntgenstrahlen verließen fast streifend die Antikathode. Dadurch wurde einesteils die Intensität pro Quadratcentimeter gesteigert, anderenteils der Einfluß der Antikathodenabsorption deutlich gemacht. Es wurde sehr nahe senkrecht zur Kathodenstrahlrichtung beobachtet; dann ist $c = \cotg \varphi$, wo φ der Austrittswinkel der Röntgenstrahlen ist. Bei der verwendeten Apparatur war es nicht möglich, φ genügend genau zu messen.

Daher wurden für Chrom, Kupfer und Silber Werte von k^2 ermittelt, die mit den Beobachtungen gut übereinstimmende Kurven ergaben. Aus diesen Werten wurde dann c berechnet, wodurch auch φ gegeben war. Diese so berechneten Winkel sind durchaus von der geschätzten Größe. Die Theorie von Davis scheint also gut imstande zu sein, die tatsächlich beobachtete Linienintensität wiederzugeben.

Für sehr hohe Spannung ergibt sich als Grenzwert der Intensität

$$J_{\infty} = C \cdot \frac{1}{\kappa^2},$$

dagegen für $\lim \kappa = 0$

$$J = C \cdot (V^2 - V_0^2).$$

Sollte sich die Davissche Formel auch bei Präzisionsmessungen bestätigen, dann könnte man sie benutzen, um κ^2 und damit b zu bestimmen. Man braucht zu diesem Zwecke nur in irgend einem

Punkte der experimentell erhaltenen Kurve J (in willkürlichem Maß!) und $\frac{\delta J}{\delta V}$ abzugreifen. Die Theorie liefert dann den Ausdruck

$$\frac{\delta J}{\delta V} = \frac{2 \kappa^2 \left(V \cdot e^{-\kappa^2 (V^2 - V_0^2)} - V_0 + 2 \kappa V_0 V \cdot e^{-\kappa^2 V^2} \cdot \int_{\kappa V_0}^{\kappa V} e^{z^2} dz \right)}{1 - e^{-\kappa^2 (V^2 - V_0^2)} - 2 V_0 \kappa \cdot e^{-\kappa^2 V^2} \cdot \int_{\kappa V_0}^{\kappa V} e^{z^2} dz}, \quad (3)$$

welcher von der Maßeinheit für J unabhängig ist. Berechnet man danach eine Kurvenschar für $\frac{\delta J}{\delta V} : J$ als Funktion von κ^2 für verschiedene Spannungen, so genügt die Festlegung der Intensitätskurve in einem kleinen Bereich, um daraus b zu bestimmen.

Zusammenfassung. Es wird eine Methode zur photographischen Intensitätsmessung von Röntgenspektrallinien angegeben und mit dieser die Intensitätsspannungskurven für die K -Serien von Chrom, Kupfer und Silber, für L -Linien von Lanthan und Blei aufgenommen.

Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den früheren Messungen von Webster und Wooten an anderen Stoffen und in kleinerem Bereich.

Bei hohen Spannungen erreicht die Intensität einen Maximalbetrag, der durch die Absorption der Röntgenstrahlen in der Antikathode gegeben ist.

Ob die Intensität der L -Linien nach Überschreiten der K -Anregungsspannung erneut ansteigt, bleibt ungewiß.

Die Theorie von Bergen Davis wird diskutiert und als mit den Tatsachen übereinstimmend befunden.

Für den Fall sehr geringer Absorption der Röntgenstrahlen in der Antikathode ergibt sich linearer Anstieg der Intensität mit V^2 .

Unter Voraussetzung der Richtigkeit der Davisschen Theorie wird ein einfaches Verfahren angegeben, um aus einer gemessenen Kurve die Bremskraft der Antikathode für Kathodenstrahlen zu berechnen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Ich möchte an dieser Stelle Herrn Dr. G. Hertz meinen Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. Peter Pringsheim für das ständige fördernde Interesse an meiner Arbeit, sowie Herrn Prof. Dr. A. Wehnelt für viele wertvolle Beratung und für die Überlassung der benötigten Hilfsmittel.

Über die Abhängigkeit der Intensität der Spektrallinien vom Gasdruck.

Von L. Strum in Kiew.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 16. August 1923.)

Bei der Behandlung der Frage der Atomstrahlung wird gewöhnlich das Atom als isoliertes System, also unabhängig von den benachbarten Atomen, betrachtet. Deshalb wird das Problem der Intensität der Spektrallinien in der Regel von einem der zwei Standpunkte aus behandelt: vom Standpunkte der Wahrscheinlichkeit der Übergangsprozesse ¹⁾ oder gemäß dem Korrespondenzprinzip ²⁾.

In der Literatur liegt indessen ein zahlreiches Versuchsmaterial vor ³⁾, demgemäß die gegenseitige Wirkung der Atome in bezug auf die Atomstrahlung festgestellte Tatsache ist. Deshalb erscheint es uns zweckmäßig, das Problem der Spektrallinienintensität in bezug auf die gegenseitige Wirkung der Atome zu behandeln.

Die Spektrallinien der Balmerschen Serie, die bei dem Durchgang einer elektrischen Entladung durch ein verdünntes Gas entstehen, erreichen bei weitem nicht die Seriengrenze. Nur die ersten 13 Linien sind der Beobachtung zugänglich. In den Sternenspektren dagegen ist es gelungen bis 29 Linien festzustellen. Die von Bohr ⁴⁾ vorgeschlagene Erklärung für diesen Unterschied besteht darin, daß bei mäßig weitgehendem Vakuum in den Geissleröhren die Entfernungen zwischen den Molekülen verhältnismäßig klein sind, so daß die Kraftfelder der benachbarten Moleküle die strahlenden Elektronen verhindern, auf Bahnen höherer Ordnung, die den zur Seriengrenze nahen Linien entsprechen, überzugehen.

Der quantitative Charakter dieser Erscheinung kann aus folgenden Überlegungen erklärt werden.

¹⁾ A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, 3. Aufl., 1922, S. 303, 590.

²⁾ N. Bohr, *On the quantumtheory of linespectra*, Kopenhagen 1918; H. A. Kramers, *Intensities of Spectral lines*, Kopenhagen 1919; N. Bohr, *ZS. f. Phys.* **2**, 423, 1920; **9**, 1, 1922.

³⁾ Siehe z. B.: P. Lewis, *Ann. d. Phys.* **69**, 906, 1899; Neubert, *Leipz. Diss.*, 1913; R. W. Wood, *Phys. ZS.* **14**, 177, 1189, 1913; *Phys. ZS.* **12**, 1204 u. ff., 1911; Paschen, *Ann. d. Phys.* **43**, 615, 1914; E. Gehrke und E. Lau, *Ann. d. Phys.* **65**, 564, 1921; *Phys. ZS.* **22**, 556, 1921; Klein und Rosseland, *ZS. f. Phys.* **4**, 46, 1921; J. Franck, *ZS. f. Phys.* **9**, 256, 1922; Günther Cario, *ZS. f. Phys.* **10**, 185, 1922.

⁴⁾ N. Bohr, *Phil. Mag.* **26**, 1, 476 und 857, 1913.

Die allgemeine Formel der spektralen Serienlinien hat bekanntlich folgenden Ausdruck:

$$\nu = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

wo ν die Schwingungsfrequenz und R die Rydbergsche Konstante bedeuten.

Für die Balmersche Serie ist $m = 2$; $n = 3, 4, 5 \dots$

Nach der Bohrschen Theorie wird eine der Quantenzahl n entsprechende Spektrallinie dadurch hervorgerufen, daß ein Elektron auf die Kreisbahn ¹⁾ vom Radius a_n ausgestoßen wird und daraufhin auf die Bahn a_2 übergeht. Der Radius der der Quantenzahl n entsprechenden Bahn ist

$$a_n = \frac{h^2}{4\pi^2 m e} n^2 = a_1 n^2, \quad (1)$$

wo h die Plancksche Konstante, m und e die Elektronenmasse bzw. -ladung, a_1 den Radius der kleinsten Elektronenbahn, welcher $0,532 \cdot 10^{-8}$ ist, bedeuten.

Wir wollen uns in der Elektronenbahnebene um das Zentrum eines Atoms als Mittelpunkt einen Kreis vom größtmöglichen Radius ϱ umschrieben denken, wobei der Kreis noch kein anderes Atom durchschneidet. Es liegt nahe anzunehmen, daß ein Elektron unter der Wirkung der Kraftfelder von benachbarten Atomen nur auf eine solche Bahn übergehen kann, deren Radius die Größe ϱ nicht übersteigt. Je größer die Zahl der Atome, für welche ϱ genügend groß ist, desto größer ist die Zahl der Elektronen, welche die entsprechende Linie ausstrahlen und folglich auch größer ihre Intensität. Gemäß dem Satze der großen Zahlen kann man die relative Zahl solcher Atome gleich der Wahrscheinlichkeit setzen, daß innerhalb eines Kreises vom gegebenen Radius sich nicht mehr als ein Atomzentrum befindet. Wir wollen diese Wahrscheinlichkeit bestimmen.

Bezeichnen wir die Zahl der Atomzentren, die sich innerhalb einer Fläche, die gleich Eins ist, befinden, durch q . Die Fläche, welche sich auf ein einziges Atom bezieht, ist gleich $1/q$, die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom sich innerhalb einer Fläche ds befindet,

ist folglich $\frac{ds}{1/q} = q \cdot ds$.

¹⁾ Um die im folgenden gegebene Berechnung zu vereinfachen (ohne die allgemeine Bedeutung der Ausführungen zu verringern), betrachten wir in erster Annäherung die Elektronenbahnen als Kreise, und folglich wird aus den Quantenzahlen nur die Hauptquantenzahl in Betracht gezogen.

²⁾ A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, S. 262, 1922.

Bezeichnen wir die Wahrscheinlichkeit, daß n Atomzentren sich innerhalb der Fläche s befinden, durch $\alpha_n(s)$, dann ist

$$\alpha_1(ds) = q ds. \quad (2)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß $n+1$ Atomzentren innerhalb der Fläche $s+ds$ sind, besteht aus zwei Summanden: 1. der Wahrscheinlichkeit, daß n Atomzentren innerhalb der Fläche s bestehen und ein Zentrum innerhalb der Fläche ds ; 2. der Wahrscheinlichkeit, daß alle $n+1$ Atome sich innerhalb der Fläche s befinden, und kein einziges innerhalb der Fläche ds . Gemäß den Additions- und Multiplikationsregeln der Wahrscheinlichkeiten haben wir:

$$\alpha_{n+1}(s+ds) = \alpha_n(s) \cdot \alpha_1(ds) + \alpha_{n+1}(s) \cdot \alpha_0(ds). \quad (3)$$

Da

$$\alpha_0(ds) = 1 - \alpha_1(ds) = 1 - q ds, \quad (4)$$

so ist

$$\alpha_{n+1}(s+ds) = \alpha_n(s) \cdot q ds + \alpha_{n+1}(s)(1 - q ds)$$

oder

$$\alpha_{n+1}(s+ds) - \alpha_{n+1}(s) = [\alpha_n(s) \cdot q - \alpha_{n+1}(s) \cdot q] ds.$$

Wenn wir beide Teile dieser Gleichung durch ds dividieren, erhalten wir die Differentialgleichung

$$\frac{d\alpha_{n+1}(s)}{ds} = q \cdot [\alpha_n(s) - \alpha_{n+1}(s)]. \quad (5)$$

Da

$$\alpha_0(s+ds) = \alpha_0(s) \cdot \alpha_0(ds) = \alpha_0(s) \cdot (1 - q ds),$$

so ist

$$\frac{\alpha_0(s+ds) - \alpha_0(s)}{ds} = -q \cdot \alpha_0(s)$$

oder

$$\frac{d\alpha_0(s)}{ds} = -q \cdot \alpha_0(s).$$

Das Integral dieser Differentialgleichung ist:

$$\int_{s=0}^s \frac{d\alpha_0(s)}{\alpha_0(s)} = -qs,$$

daher

$$\alpha_0(s) = e^{-qs}, \quad (6)$$

weil

$$\alpha_0(0) = 1.$$

Setzen wir in (5) $n=0$, dann bekommen wir nach (6) folgende Differentialgleichung:

$$\frac{d\alpha_1(s)}{ds} = q e^{-qs} - q \cdot \alpha_1(s). \quad (7)$$

Das Integral dieser linearen Differentialgleichung erster Ordnung ist

$$\alpha_1(s) = qs \cdot e^{-qs}.$$

Wenn wir in die Gleichung (7) statt n die Zahlen 2, 3 usw. setzen, erhalten wir:

$$\alpha_2(s) = \frac{(qs)^2}{2!} e^{-qs},$$

$$\alpha_3(s) = \frac{(qs)^3}{3!} e^{-qs} \text{ usw.}$$

Verallgemeinernd schreiben wir:

$$\alpha_n(s) = e^{-qs} \cdot \frac{(qs)^n}{n!}. \quad (8)$$

Die Gleichung (8) war zuerst von v. Smoluchowski¹⁾ auf etwas anderem Wege bei der Lösung eines analogen Problems abgeleitet.

Die Wahrscheinlichkeit $\eta(ds)$, daß ein dem gegebenen nächstes Atom innerhalb der Fläche zwischen s und $s + ds$ liegt, ist

$$\eta(ds) = \alpha_0(s) \cdot \alpha_1(ds) = e^{-qs} \cdot q ds.$$

Die Wahrscheinlichkeit η , daß das dem gegebenen nächste Atom sich außerhalb der Fläche s befindet, ist

$$\eta = \int_s^{\infty} e^{-qs} q ds = e^{-qs}. \quad (9)$$

Die letzte Formel drückt die Wahrscheinlichkeit aus, daß die um das Zentrum des gegebenen Atoms beschriebene Fläche s kein einziges Zentrum eines benachbarten Atoms einschließt.

Auf Grund des Satzes der großen Zahlen nehmen wir an, daß die relative Zahl der Atome, deren Elektronenbahnen innerhalb der Fläche s verlaufen, gleich $\eta = e^{-qs}$ ist.

Wenn wir die Zahl der Atome, die sich innerhalb einer Volumeneinheit bei einem gegebenen Druck p befinden, durch N bezeichnen, so ist $N = N_0 p$, wo N_0 die Zahl der Atome in einer Volumeneinheit bei normalem Druck bezeichnet. Da q proportional $N^{2/3}$ und s proportional a_n^3 ist, so ist

$$\eta = e^{-\beta \cdot a_n^2 p^{2/3}}.$$

Nach (1) ist

$$\eta = e^{-\gamma n^4 p^{2/3}},$$

wo β und γ Proportionalitätsfaktoren sind.

¹⁾ v. Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift, S. 626, 1904.

Die Zahl der Elektronen in einer Volumeneinheit, welche die der Quantenzahl n entsprechende Spektrallinie ausstrahlen, ist folgender Größe proportional:

$$N \eta = N_0 p e^{-\gamma n^4 p^{2/3}}.$$

Gemäß der Quantentheorie ist die Strahlungsenergie, die von einem Elektron ausgesandt wird, gleich

$$h \nu = \frac{h c}{\lambda},$$

wo h die Plancksche Konstante, ν die Schwingungsfrequenz, c die Lichtgeschwindigkeit und λ die Wellenlänge bezeichnen¹⁾. Folglich ist die Lichtenergie E , die der gegebenen Spektrallinie entspricht, der folgenden Größe proportional:

$$N_0 \frac{h c}{\lambda} p e^{-\gamma n^4 p^{2/3}}.$$

Daher

$$E = \delta \cdot \frac{p}{\lambda} e^{-\gamma n^4 p^{2/3}}, \quad (10)$$

wo δ und γ Proportionalitätsfaktoren sind.

Die letzte Formel gibt die Abhängigkeit für die Intensität einer Spektrallinie von dem Gasdruck und von der Stelle der Linie in der Serie.

Für eine bestimmte Linie, also für eine gegebene Quantenzahl, wird die Beziehung zwischen ihrer Intensität und dem Gasdruck durch folgende Formel zum Ausdruck gebracht:

$$E = K p e^{-\kappa p^{2/3}}, \quad (11)$$

wo

$$K = \frac{\delta}{\lambda}; \quad \kappa = \gamma n^4.$$

Nun wollen wir den Wert von p , bei welchem E ein Maximum ist, bestimmen.

Der Differentialquotient von E nach p ist:

$$\frac{dE}{dp} = K e^{-\kappa p^{2/3}} \left(1 - \frac{2}{3} \kappa p^{2/3} \right). \quad (12)$$

Daher wird E ein Maximum bei

$$p = \left(\frac{3}{2\kappa} \right)^{3/2}. \quad (13)$$

¹⁾ M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, 4. Aufl., S. 173, 1921.

Die Formeln (12) und (13) zeigen, daß bei wachsender Verdünnung eines Gases die Intensität der Spektrallinien wachsen muß, bis p gleich $\left(\frac{3}{2\kappa}\right)^{3/2}$ wird. Bei weiterer Verdünnung beginnt die Lichtintensität abzunehmen.

Für zwei verschiedene Linien, also zwei verschiedene Quantenzahlen, bei gleichem Druck p , ist das Verhältnis der Intensitäten folgendes:

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{\delta_1}{\delta_2} \cdot \frac{\lambda_2}{\lambda_1} e^{-\gamma p^{2/3} (n_2^4 - n_1^4)}. \quad (14)$$

Aus der Formel (14) ist zu ersehen, daß bei $n_2 > n_1$ das Intensitätsverhältnis von zwei Linien mit wachsendem Druck p schnell abnehmen muß, und zwar um so schneller, je größer n_2 ist. Mit anderen Worten: bei wachsendem Gasdruck muß die Intensität der Linien, die nahe an der Seriengrenze liegen, schnell abnehmen. Dieses Resultat gibt eine quantitative Deutung für die Erscheinung, die in den ersten Zeilen dieser Abhandlung erwähnt wurde.

Bezüglich der experimentellen Untersuchungen über die Abhängigkeit der Spektrallinienintensität vom Gasdruck sind die Abhandlungen von Vegard¹⁾, Holtsmark²⁾ und besonders die von Beatty³⁾ zu erwähnen. Die von den genannten Autoren gewonnenen Resultate sind in guter Übereinstimmung mit den Gleichungen (10), (11), (12). Z. B. für die Wasserstofflinie H_α hat Beatty folgende Größen gefunden.

p mm	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2	3	4	6	8
E	7,4	8,5	9,2	9,7	9,8	9,8	9,7	9,6	9,35	7,6	6,0	4,2	2,9

In der ersten Zeile dieser Tabelle sind die Gasdrucke in einer Geisslerschen Röhre, in der zweiten Zeile Zahlen, die den Intensitäten der H_α -Linie proportional sind, hingeschrieben, also Zahlen, die wir als solche annehmen können, welche die Intensitäten in gewissen willkürlichen Maßeinheiten darstellen. Diese Resultate wollen wir für die Prüfung der Formel (11) verwenden. Mittels der Methode der kleinsten Quadrate bekommen wir folgende Größen für die Proportionalitätsfaktoren:

$$K = 30,7; \quad \kappa = 1,173,$$

wobei der Faktor K so gewählt ist, daß die Linienintensitäten in denselben Einheiten wie oben erhalten werden. Aus der Formel (13)

¹⁾ L. Vegard, Ann. d. Phys. **39**, 3, 1912.

²⁾ J. Holtsmark, Phys. ZS. **15**, 605, 1914.

³⁾ R. T. Beatty, Phil. Mag. **33**, 49, 1917; **45**, 1080, 1923.

finden wir, daß die H_α -Linie die größte Intensität bei

$$p = \left(\frac{3}{2 \cdot 1,173} \right)^{3/2} = 1,4 \text{ mm}$$

hat, ein Resultat, das mit dem experimentell gefundenen vollkommen übereinstimmt.

In der untenstehenden Figur ist die Kurve nach den aus Formel (11) berechneten Zahlen gezeichnet, während die experimentell gefundenen Werte mit Kreuzchen bezeichnet sind. Auf der Abszissen-

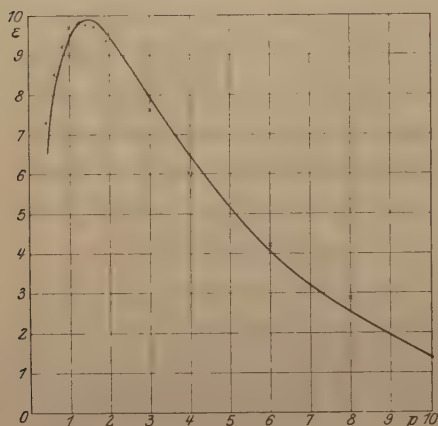


Fig. 1.

achse sind die Werte von p in Millimeter Hg-Säule, auf der Ordinatenachse die den Intensitäten der H_α -Linie proportionalen Größen aufgetragen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde darauf hingewiesen, daß bisher das Problem der Spektrallinienintensität unabhängig von der gegenseitigen Wirkung der Atome behandelt wurde.
2. Mittels Wahrscheinlichkeitsüberlegungen wurde ein Ausdruck für die Beziehung zwischen der Lichtintensität der Spektrallinien, der Hauptquantenzahl und dem Gasdruck abgeleitet.
3. Die Formeln wurden durch die Versuchsergebnisse geprüft und gute Übereinstimmung gefunden ¹⁾.

Ich benutze diese Gelegenheit, um dem Leiter des Physikalischen Instituts der Technischen Hochschule zu Kiew, Herrn Prof. Dr. A. Goldmann für sein interesssvolles Wohlwollen herzlich zu danken. Besonderen Dank sage ich Herrn Prof. Dr. W. Plotnikow für das stetige Interesse, das er meinen Arbeiten entgegenbrachte.

Kiew, Physikal. Institut der Technischen Hochschule, Juli 1923.

¹⁾ Die Ergebnisse dieser Abhandlung sind bereits teilweise auf dem Kongresse der Assoziation russischer Physiker in Kiew (September 1921) vorgetragen worden.

Die Struktur der Kristalle von NaBrO_3 und NaClO_3 .

Von L. Vegard in Kristiania.

(Eingegangen am 18. August 1923.)

In dieser Zeitschrift haben neulich die Herren Kolkmeijer, Bijvoet und Karssen¹⁾ einen Aufsatz veröffentlicht, in dem sie über die von mir früher an der gleichen Stelle abgedruckte Arbeit²⁾ über die Struktur von NaBrO_3 und NaClO_3 einige Bemerkungen machen und worin sie versuchen, ihre Parameterbestimmung der meinigen gegenüber aufrechtzuerhalten. Ihrer Auffassung kann ich mich indessen nicht anschließen.

Die Verf. machen zuerst darauf aufmerksam, daß die α -Reflexion der 200-, 311- und 421-Ebenen mit der β -Reflexion der 210-, 321- und 431-Ebenen zusammenfalle.

Die Wirkung von K_β auf die Intensitäten der drei Linien (200-311-421) läßt sich nur schätzungsweise angeben. — Wenn ich dies tue, wird die Übereinstimmung zwischen den korrigierten Intensitäten und den von mir berechneten im Falle der beiden Linien (311) und (421) verbessert. Nur für die Linie 200 liegt die Korrektur nach der ungünstigen Richtung. — Im ganzen wird die gute Übereinstimmung zwischen der beobachteten und der von mir berechneten Intensitätsverteilung bei Berücksichtigung der Korrektur aufrechterhalten.

Die erste Einwendung, die ich früher gegen die Atomlage von Kolkmeijer, Bijvoet und Karssen gemacht habe, ist die, daß sie eine zu große Intensität für die erste Linie (110) berechnen. Sie versuchen diese Nichtübereinstimmung dadurch zu erklären, daß die Intensität dieser Linie sich schwer schätzen ließe, und daß ihre Intensität durch Absorption herabgesetzt sei. Dieser Erklärungsversuch ist aber nicht haltbar. Ich habe nämlich mit derselben Apparaturanordnung für andere Substanzen sehr starke Linien bei ungefähr demselben Ablenkungswinkel aufgenommen. So kann ich z. B. auf die Aufnahmen von den Nitraten von Pb, Ba, Sr und Ca, auf welchen die erste Linie sehr stark herauskommt, hinweisen. Die Dichte von Bariumnitrat (3,24) ist ungefähr dieselbe wie diejenige von Natriumbromat (3,34), und diejenige von Bleinitrat (4,53) ist eben viel größer.

¹⁾ ZS. f. Phys. **14**, 291, 1923.

²⁾ Ebenda **12**, 289, 1922.

Die Ablenkungswinkel der ersten starken Linie von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ sind durch:

$$\sin \varphi = 0,164 \text{ und } 0,171$$

gegeben. Für NaBrO_3 haben wir:

$$\sin \varphi = 0,164,$$

also ungefähr denselben Wert wie für die beiden Nitratre. Für Bleinitrat wäre die Schwächung durch Absorption größer als für Natriumbromat zu erwarten. Nichtsdestoweniger kommt die erste Linie für Bleinitrat sehr stark heraus in Übereinstimmung mit den berechneten Intensitäten.

In meiner Aufnahme von NaBrO_3 ändert sich die Grundschwärzung nicht wesentlich von der (110)-Linie bis zu der benachbarten Linie (111), welche sehr stark auftritt. Nach Kolkmeijer, Bijvoet, Karssen sollte in Wirklichkeit die (110)-Linie doppelt so stark wie die (111)-Linie reflektiert werden. Die mögliche Verringerung der photographischen Intensität mit abnehmendem Winkel kann nicht plötzlich auftreten, und die Nitrataufnahmen zeigen, daß eine solche plötzliche Verringerung in der Tat nicht stattfindet.

Man muß also bei Berechnung der Kristallstruktur damit rechnen, daß die Intensität der (110)-Reflexion derjenigen der beobachteten Linien gegenüber sehr gering ist, und nur diese Tatsache zeigt, daß die Atomanordnung der Herren Kolkmeijer, Bijvoet und Karssen mit recht erheblichen Fehlern behaftet sein muß.

Dieser Schluß wird auch durch Betrachtung einer Reihe anderer Linien bestätigt. Ich darf in dieser Verbindung nur auf die Intensitätsverteilung der Liniengruppen $\sum h^2 = 9, 10, 11, 12, 13, 20, 21, 22,$ und $24, 25,$ und 26 hinweisen, wo die beobachtete typische Intensitätsverteilung durch die Berechnung nicht wiedergegeben ist.

Die Herren Kolkmeijer, Bijvoet und Karssen bemerken mit Recht, daß man nicht sicher weiß, welche Genauigkeit unsere jetzige Berechnungsmethode leisten kann. Eine Ansicht hierüber kann man erst bei langer Erfahrung bekommen. In den Fällen, wo die Struktur ziemlich einfach ist, und wo größere Fehler bei der Bestimmung ausgeschlossen sind, stimmt die berechnete Intensitätsverteilung mit der beobachteten sehr gut überein, und ich kann in dieser Verbindung erwähnen, daß bei meiner Apparatur für die Pulvermethode die benutzte Intensitätsformel für den ganzen Winkelbereich die beobachtete Linienstärke annähernd wiedergibt. Es ist deshalb in der Tat möglich, bei meinen Aufnahmen auch die Intensitäten von recht weit auseinander liegenden Linien zu vergleichen. — Da die Versuchsbedingungen

bei NaBrO_3 nicht geändert wurden, ist nicht anzunehmen, daß diese Substanz eine Ausnahme bildet.

Für die Linien $\Sigma h^2 = 11, 13$ und besonders 21 und 26 finden Kolkmeijer, Bijvoet und Karssen unzweifelhaft eine viel zu kleine Intensität im Vergleich mit derjenigen der ersten Linien ($\Sigma h^2 = 3, 4, 5, 6$).

Übrigens darf ich nur auf die Fig. 2 und 3 meiner Arbeit¹⁾ hinweisen. Ein Blick zeigt sofort, daß es mir gelungen ist, eine Atomlage zu finden, welche eine viel tiefergehende Übereinstimmung als diejenige der Herren Kolkmeijer, Bijvoet und Karssen liefert.

Die in der Figur angegebenen „beobachteten“ Intensitäten sind so aufgezeichnet, wie sie vor der Berechnung von dem Originalspektrogramm geschätzt wurden. Es darf auch in dieser Verbindung bemerkt werden, daß meine Berechnungen die Linien bis $\Sigma h^2 = 41$ umfassen, während die Herren Kolkmeijer, Bijvoet und Karssen nur bis $\Sigma h^2 = 26$ berechnet haben.

Diese Atomlage gibt außerdem eine einfache Atomgruppierung, die auch die Volumbedingungen gut befriedigt. Ich bin mir aber selbstverständlich darüber ganz klar, daß der jetzige Stand der Analysenmethode nicht gestattet, die Genauigkeit der gefundenen Parameterwerte in mathematischer Form anzugeben. Jedoch werden wir uns durch die Erfahrung über die bei den einfacheren Strukturen erreichbare Übereinstimmung auch für den Genauigkeitsgrad der komplizierteren Struktur ein Urteil bilden können.

Kristiania, Physikalisches Institut der Universität.

¹⁾ loc. cit., S. 296.

Autorenregister.

- Angerer, E. v. Versuche zur Erzeugung der Funkspektren von Lithium. S. 113.
- Aulenkamp, B. Über den normalen Kathodenfall und die lichtelektrische Empfindlichkeit einiger Metallsulfide und Metalloxyde. S. 70.
- Becker, Richard. Über die thermische Ionisierung von Gasen und die ihr zugrunde liegenden Elementarprozesse. S. 325.
- Bokowski, Adalbert. Anmerkungen zur Erklärung der „Effekte erster und zweiter Ordnung“ in der Einsteinschen Gravitationstheorie. S. 217.
- Carrelli, Antonio und Pringsheim, Peter. Über die Photolumineszenz von Farbstoffen in zähen Lösungsmitteln. S. 317.
- Coster, D., Nishina, Y. u. Werner, S. Röntgenspektroskopie. Über die Absorptionsspektren in der *L*-Serie der Elemente La (57) bis Hf (72). S. 207.
- Driesen, Albert. Der Einfluß einiger Abbildungsfehler eines Mikroskopobjektivs auf die Abbildung eines Beugungsgitters. S. 131.
- Försterling, K. und Hansen, G. Zeemaneffekt der roten und blauen Wasserstofflinie. S. 26.
- Gans, Richard. Berichtigung. S. 238.
- Gerlach, Walther und Gromann, Fritz. Das Elektronenaffinitätsspektrum des Jodatoms. S. 239.
- Gromann, Fritz s. Gerlach.
- Grottrian, Walter. Die Absorptionsspektren einiger Metaldämpfe. S. 169.
- Gudden, B. u. Pohl, R. Zur lichtelektrischen Leitfähigkeit des Zinnobers. S. 199.
- Halpern, Otto. Über den Einfluß gekreuzter elektrischer und magnetischer Felder auf das Wasserstoffspektrum. S. 287.
- Eine Anwendung der Adiabatenhypothese auf das Orthoheliummodell. S. 344.
- Zur Quantentheorie des normalen Zeemaneffektes. S. 352.
- Hansen, G. s. Försterling.
- Henglein, F. A. Dampfdrucke und Kristallgitter der Halogenwasserstoffe. S. 64.
- Hertz, G. Über die Anregungs- und Ionisierungsspannungen von Neon und Argon und ihren Zusammenhang mit den Spektren dieser Gase. S. 307.
- Kettmann, Gustav. Über die Intensität von Röntgenspektrallinien bei höheren Spannungen. S. 359.
- Kussmann, A. s. Michel.
- Ludewig, P. u. Reuther, F. Untersuchung der durch Radiumstrahlen hervorgerufenen Farbänderung von Kristallen mit Hilfe des Ostwaldschen Farbmeßverfahrens. I. Bestrahlung von farblosem Steinsalz. S. 183.
- Mark, H. und Polanyi, M. Die Gitterstruktur, Gleitrichtungen und Gleitebenen des weißen Zinns. S. 75.
- Meissner, Walther. Der Einfluß von Anfangsdruck und Vorkühltemperatur bei der Verflüssigung des Wasserstoffs. S. 12.
- Meitner, Lise. Berichtigung. S. 238.
- Michel, G. u. Kussmann, A. Über das Absorptionsvermögen geschwärzter Flächen bei Zimmertemperatur. S. 263.
- Mie, Gustav. Echte optische Resonanz bei Röntgenstrahlen. S. 105.

- Minkowski, R. Über die freie Weglänge langsamer Elektronen in Hg- und Cd-Dampf. S. 258.
- Mohorovičić, Stjepan. Äther, Materie, Gravitation und Relativitätstheorie. S. 34.
- Myssowsky, L. Über den Zusammenhang zwischen den Energien der α -Teilchen und den Atomnummern der Elemente. S. 304.
- Nishina, Y. s. Coster.
- Oldenberg, Otto. Ultraviolette Resonanzspektren des Joddampfes. S. 1.
- Pauli jr., W. Über das thermische Gleichgewicht zwischen Strahlung und freien Elektronen. S. 272.
- Podszus, E. Zur Strahlung des Auerstrumpfes. S. 212.
- Pohl, R. s. Gudden.
- Polanyi, M. s. Mark.
- Pringsheim, Peter s. Carrelli.
- Raschewsky, N. v. Lorentzkontraktion und Paschkyprinzip. S. 120.
- Reuther, F. s. Ludewig.
- Runge, Iris. Über einen Weg zur Integration der Wärmeleitungsgleichung für stromgeheizte strahlende Drähte. S. 228.
- Schleede, Arthur. Über das Phosphoreszenzzentrum. S. 109.
- Sponer, H. Über freie Weglängen langsamer Elektronen in Edelgasen. S. 249.
- Strum, L. Über die Abhängigkeit der Intensität der Spektrallinien vom Gasdruck. S. 372.
- Szivessy, G. Zur Kenntnis der Dispersion der magnetischen Doppelbrechung. S. 97.
- Vegard, L. Die Struktur der Kristalle von NaBrO_3 und NaClO_3 . S. 379.
- Weigert, Fritz. Zur Photochemie der photographischen Trockenplatte. II. S. 232.
- Werner, S. s. Coster.

